

Title	層状ルテニウム酸化物超伝導体Sr ₂ RuO ₄ の核磁気共鳴 実験：スピン三重項超伝導のd vectorの問題(<シリーズ>超 伝導・超流動研究の接点)
Author(s)	石田, 憲二
Citation	物性研究 (2010), 95(1): 1-33
Issue Date	2010-10-05
URL	http://hdl.handle.net/2433/169376
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

シリーズ 「超伝導・超流動研究の接点」

層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 の核磁気共鳴実験— スピン三重項超伝導の d vector の問題 —京都大学大学院 理学研究科 石田憲二¹

(2010年7月30日受理)

本解説では、現在までの実験からスピン三重項超伝導が実現していると考えられている Sr_2RuO_4 について、我々が行った核磁気共鳴 (NMR)、核四重極共鳴 (NQR) 実験について紹介し、実験結果から明らかになった常伝導、超伝導状態の物性について述べる。特に超伝導状態のナイトシフトの実験結果を理解するために重要となる d vector の異方性についての理論研究についても紹介し、実験結果との対応について考察する。スピン三重項超伝導や異方的超伝導体における核磁気共鳴実験についても概説し、 ^3He 超流動と Sr_2RuO_4 超伝導の比較も行う。

1 はじめに

層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導は 1994 年に Maeno *et al.* によって発見された [1]。この物質は非常に良質な大型単結晶が得られることから、現在までに膨大な実験結果が蓄積されてきている [4]。 Sr_2RuO_4 では、実験の初期の段階で、量子振動の観測により二次元的なフェルミ面が実験的に決定され、フェルミ液体状態に基づいて理解されうる超伝導体として認識された [2]。この点は銅酸化物超伝導体とは大きく異なっている。またスイス ETH の Rice、Sigrist 教授により、スピン三重項超伝導の可能性が発見当初よりなされ注目を集めた [3]。これは Sr_2RuO_4 における Hund 結合の重要性や、関連三次元物質 SrRuO_3 が $T_{\text{Curie}} \sim 150\text{K}$ を持つ強磁性体であり、 Sr_2RuO_4 も強磁性ゆらぎを有するであろうという推測に基づいていた。彼らの提案は世界中の実験家に刺激を与え、その後の超伝導状態の研究の進展に大きく影響を与えたのも事実である。我々のナイトシフトの測定もその様な時期から始まっている。本解説では、スピン三重項超伝導状態と異方的超伝導体における核磁気共鳴実験を解説した後に、我々の行った Sr_2RuO_4 の核磁気共鳴実験を紹介し、常伝導状態の磁気励起、超伝導状態のギャップ構造と対のスピン状態について解説する。特にスピン三重項状態を示唆するナイトシフトの実験結果とそれを理解するためになされてきた d vector の異方性についての理論的研究についても紹介し問題点も議論したい。

¹E-mail: kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp

2 スピン三重項超伝導

通常の金属の超伝導体ではフェルミ面近傍のエネルギー幅、 $\hbar\omega_D$ (格子振動の特徴的なエネルギー) にある電子が格子振動を媒介にした弱い引力によって、 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ の一重項対を形成することによって起こる。引力の作用は、 $\Delta t \sim 1/\omega_D$ 程度の時間の遅れがあるので空間的には同じ場所で働き、エネルギーの最も低い s 波が実現し等方的なエネルギーギャップがフェルミ面上に開く。一方、強相関電子系超伝導体では、強い斥力を避けながら引力のチャンネルを生かすことで超伝導対の形成が可能となる。強相関効果は反強磁性的 (あるいは強磁性的) なスピンの揺らぎを生じるのでその波数ベクトルに依存したある方向では引力的で、他では斥力的な状況が起こる。また、すべてのバンド電子が超伝導対の形成に寄与できるので相互作用の時間の遅れ、 $\Delta t \sim \frac{\hbar}{D}$ (D はバンド幅) はない。従って、同じサイトでの波動関数の重なりが大きい s 波対は強い斥力の効果のために強相関電子系では不利となり、スピン三重項 p 波 (強磁性的) やスピン一重項 d 波 (反強磁性的) のような波動関数の振幅が原点で節をもつ空間的に離れた異方的な超伝導対が形成されることになる。当然、エネルギーギャップは異方的になる。類似の現象は、フェルミ縮退した液体ヘリウム $3(^3\text{He})$ の超流動で見られ、スピン三重項 p 波対の形成によって起こることが知られている [5]。スピンが平行になることによって ^3He 同士の剛体斥力をパウリの排他律の効果で避ける傾向が生じ、強磁性的スピン揺らぎを媒介にした対状態を形成する。このような非 s 波の対状態は ^3He の超流動や強相関電子系の超伝導で実現している。

異方的なギャップへと導く有効相互作用ハミルトニアンは一般に

$$H_{pair} = \frac{1}{2} \sum V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\sigma\rho, \rho'\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\rho}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\rho'} a_{\mathbf{k}'\sigma'},$$

と書ける。ここで $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ は一般にスピン $\sigma, \rho, \sigma', \rho'$ に依存する。その場合、ギャップ方程式は、

$$\Delta_{\sigma\rho, \mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}', \sigma', \rho'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\sigma\rho, \rho'\sigma'} \left[(\hat{\Delta}_{\mathbf{k}'} / 2\hat{E}_{\mathbf{k}'}) \tanh \frac{\hat{E}_{\mathbf{k}'}}{2T} \right]_{\rho'\sigma'}$$

となる。ここで $\hat{\Delta}_{\mathbf{k}'}$ と $\hat{E}_{\mathbf{k}'}$ はそれぞれ 2×2 行の行列である。励起エネルギーの異方性は、 $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ のそれで与えられる。従って、状態密度は後で具体的例で示すように、秩序変数のタイプに依存する。強相関電子系でのペア相互作用はオンサイト斥力の多体効果を RPA で取り入れると

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\sigma\rho, \rho'\sigma'} = \left(\frac{I}{4} [1 - I\chi_c(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] \delta_{\tau, \tau'} \delta_{\rho\rho'} - \frac{I}{4} [1 + I\chi_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] (\boldsymbol{\sigma}_{\tau, \tau'} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\rho\rho'}) \right)$$

の形にまとまる。ここで $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列のベクトル、 $\chi_s(\mathbf{q})$ は RPA で求めたスピン磁化率、 $\chi_c(\mathbf{q})$ は電荷感受率である。強相関電子系では、一般に準粒子の電荷の揺らぎは抑えられているので $\chi_c(\mathbf{q})$ からの寄与は無視できる。結局ペア相互作用の波数依存性は、 $\chi_s(\mathbf{q})$ のそれで決まる。単純な考察から、スピン揺らぎが反強磁性的であれば、スピン 1 重項 d 波、強磁性的であればスピン 3 重項 p 波が安定となる [6]。ここでは、液体 ^3He を例にしてスピン 3 重項超伝導状態の特徴を述べる [5]。液体 ^3He の高温、高圧で、 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \uparrow)$ と $(\mathbf{k} \downarrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ との平行スピン対によって起こる超流動 A

相 (ABM 相) では、エネルギーギャップは $\Delta(\theta) = \Delta_o \sin(\theta) \exp(i\phi)$ のようにフェルミ面上で 点 で消える [7]。この場合、準粒子の状態密度、 $N_{\text{ABM}}(E)$ は

$$\begin{aligned} N_{\text{ABM}}(E) &= \frac{N_o E}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin \theta \cdot d\theta d\phi}{\sqrt{E^2 - \Delta^2 \sin^2 \theta}} \\ &= \frac{N_o E}{2\Delta} \ln \left| \frac{E + \Delta}{E - \Delta} \right| \sim N_o \left(\frac{E}{\Delta} \right)^2 \quad (E \ll \Delta) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。低温で $N_{\text{ABM}}(E)$ はエネルギーの 2 乗べき (E^2) に比例する。後述する Sr_2RuO_4 の超伝導状態では 2 次元電子系の A 相 (ABM 相) が実現していると考えられている。重い電子系 UPt_3 で実現している異方的超伝導は、たとえば $\Delta(\theta) = \Delta_o \cos \theta \exp(i\phi)$ (Polar 型) のように 線 でギャップが消える。この場合、準粒子の状態密度、 $N_{\text{polar}}(E)$ は

$$\begin{aligned} N_{\text{polar}}(E) &= \frac{N_o E}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin(\theta) \cdot d\theta d\phi}{\sqrt{E^2 - \Delta^2 \cos^2(\theta)}} \\ &= \frac{\pi N_o E}{2\Delta} (E < \Delta) \\ &= \frac{N_o E}{\Delta} \arcsin \left(\frac{\Delta}{E} \right) \quad (E > \Delta) \end{aligned} \quad (2)$$

と得られ、低温では $N_{\text{polar}}(E)$ はエネルギーの 1 乗べき (E) に比例する。低温、低圧、低磁場で ^3He の超流動 B 相 (BW 相) では、 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \uparrow)$, $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$, $(\mathbf{k} \downarrow, -\mathbf{k} \downarrow)$, の 3 重項対が実現している [8]。この場合は、超伝導対の波動関数 (以後は秩序変数と呼ぶ) の軌道部分は等方的なのでエネルギーギャップも等方的となる。図 1 に、等方的 s 波、 p 波 ABM(軸性)、 p 波 (極性)、酸化物高温超伝導体で実現している 2 次元 d 波状態の準粒子状態密度を示す。

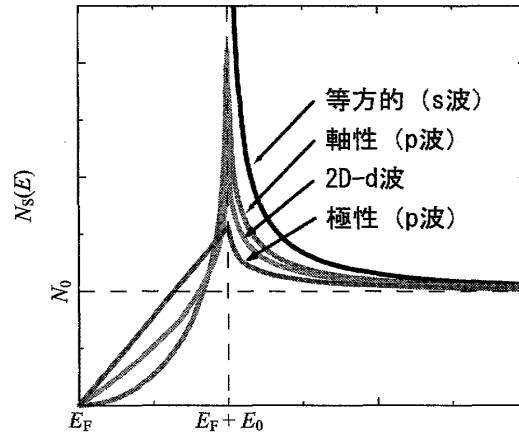


図 1: 等方的ギャップを持つ s 波、 p 波 ABM(軸性)、 p 波 (極性)、酸化物高温超伝導体で実現している 2 次元 d 波の準粒子状態密度。

スピン三重項超伝導では、 $\Delta_{\uparrow\uparrow}$, $\Delta_{\downarrow\downarrow}$, $\Delta_{\uparrow\downarrow} = \Delta_{\downarrow\uparrow} \equiv \Delta_0$ の 3 種類のギャップが存在する。この 3 種類のギャップ関数は $|\uparrow\uparrow\rangle = |S_z = 1\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle = |S_z = -1\rangle$, $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2} = |S_z = 0\rangle$ をスピン表示の基底としたとき、スピンの大きさ $S = 1$ の対の状態が

$$\Delta_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3)$$

であることを示している。この対の状態を、スピン空間での回転に対し便利な新しい基底の

$$\begin{aligned} |z\rangle &= |S_z = 0\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}, \\ |x\rangle &= |S_x = 0\rangle = (-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}, \\ |y\rangle &= |S_y = 0\rangle = (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2} \end{aligned}$$

とベクトル $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ を用いて

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \sqrt{2}(d_x|x\rangle + d_y|y\rangle + d_z|z\rangle)$$

と表される。超伝導ギャップはスピン空間 (\uparrow, \downarrow) の 2×2 の行列で表され、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + i d_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + i d_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = i (\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sigma_y \quad (4)$$

となる。秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ が \mathbf{k} 依存性を持ち、準粒子の励起エネルギーがゼロから連続的に分布し、上で見たような状態密度となる。観測される物理量は、BCS 超伝導の場合の熱活性型とは異なりべき乗則に従う。準粒子のエネルギー固有値 $\pm \varepsilon_{\mathbf{k}}$ は、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|} \quad (5)$$

であり、 $|\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})| = 0 (\neq 0)$ であるならユニタリー (非ユニタリー) 状態である。上記した超流動 ^3He の A 相、ポーラー状態、BW 相はすべてユニタリー状態でそれぞれ \mathbf{d} ベクトルは、方向を表すユニットベクトル、 $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$ を用いて

$$\text{A 相: } \mathbf{d} \propto \hat{\mathbf{z}}(k_x \pm i k_y)/\sqrt{2}$$

$$\text{ポーラー相: } \mathbf{d} \propto \hat{\mathbf{z}} k_z$$

$$\text{BW 相: } \mathbf{d} \propto (\hat{\mathbf{x}} k_x + \hat{\mathbf{y}} k_y + \hat{\mathbf{z}} k_z)/\sqrt{3}$$

と書ける。一方高温・高圧・磁場中の超流動 ^3He は A_1 相と呼ばれ、その \mathbf{d} ベクトルは、 \mathbf{A}_1 相: $\mathbf{d} \propto (\hat{\mathbf{x}} + i\hat{\mathbf{y}})(k_x + i k_y)/\sqrt{2}$ と表されスピンの磁場 (z 方向) に向いた非ユニタリーな状態であることが知られている。

3 スピン三重項超伝導の特徴

まず、異方的超伝導体の特徴として超伝導が試料の質に敏感であることが挙げられる。例えば時間対称性を破らないような非磁性不純物効果に顕著な違いが見られる。BCS 超伝導体では乱れによって引力の大きさが変わらないのであれば、超伝導転移温度 T_c は変化しないことが知られている。これに対し強相関電子系では、非磁性不純物が強いポテンシャル散乱を引き起こすことが知られている。これは超伝導ギャップが異方的なことに起因し、非磁性不純物の濃度によって異方的超伝導の低エネルギー励起と不純物状態が共鳴し、フェルミ準位近傍に有限の状態密度が誘

起される [11, 12, 13]。その結果、超伝導転移温度 T_c は非磁性不純物に大きく依存する。異方的超伝導体が試料の質に大きく依存するのはこのためである。

異方的超伝導体の超伝導対の状態を理解するには、超伝導対の軌道状態とスピン状態を明らかにする必要がある。前者は超伝導ギャップの構造と関係し、超伝導ギャップのノード構造を決める。ノードとは超伝導ギャップが消えている領域のことであり、この構造は比熱や磁場侵入長、核スピン緩和率 ($1/T_1$) 等の物理量の温度変化から知ることができる。また、対のスピン状態は、超伝導状態でのスピン帯磁率の測定より知ることができる。以下では、NMR 実験を例にとって説明する。この実験手法では、超伝導対のスピン状態と軌道状態をナイトシフトと核スピン-格子緩和率 ($1/T_1$) の測定から知ることができるという利点があり、スピン三重項超伝導同定には特に重要な役割を果たしてきている。

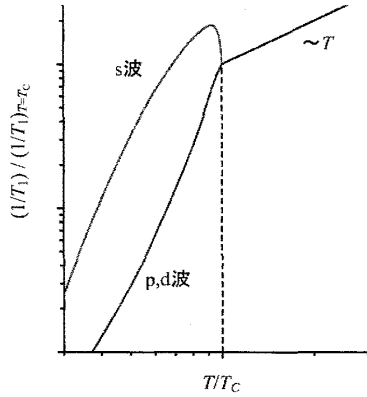


図 2: 等方的ギャップの s 波、異方的ギャップの p 波、 d 波超伝導体における $1/T_1$ の温度依存性の概念図。

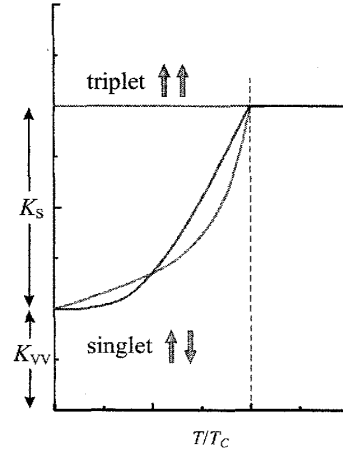


図 3: スピン一重項 (s 波、 d 波) と三重項 (p 波、 f 波) 超伝導体のナイトシフトの温度依存性の概念図。低温で温度に対し比例して減少している方が d 波状態。

3.1 超伝導状態の緩和率 ($1/T_1$)

超伝導状態における核磁気緩和は、ギャップ上に熱励起された準粒子の散乱によって起こる。超伝導状態での $1/T_1$ は状態密度を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} A^2 \int_{\Delta}^{\infty} \int_{\Delta}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(1 + \frac{\Delta(\theta, \phi) \Delta(\theta', \phi')}{EE'} \right) N_s(\theta, \phi, E) N_s(\theta', \phi', E') d\theta d\theta' d\phi d\phi' f(E) (1 - f(E')) \delta(E - E') dE dE' \quad (6)$$

と書ける。 $[1 + \Delta(\theta, \phi) \Delta(\theta', \phi') / EE']$ の第 2 項はスピン反転を伴う摂動で現われる遷移確率のコヒーレンス効果で 1 重項超伝導対の場合のみ存在する [14]。3 重項超伝導対や平行スピン対の場合は、常伝導の場合に比べて散乱過程が変化しないので、第 2 項はゼロとなって状態密度の変化のみを考慮す

ればよい。また、 d 波の場合はエネルギーギャップの符号反転のために、 $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Delta(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = 0$ である。従って、第2項はゼロとなる。結局、遷移確率のコヒーレンス効果は等方的ギャップをもつ s 波の場合のみ寄与する。 $N_{\text{BCS}}(E)$ は図1に示したように $E = \Delta$ で発散し T_c 直下では上式中のフェルミ分布関数、 $f(E)$ がまだ小さくないので $N_{\text{BCS}}(E)$ の発散に対応して $1/T_1$ も発散する。実際には、結晶構造を反映したギャップの異方性や準粒子の寿命効果によるエネルギーのぼやけで発散は抑えられる。異方的な p 波、 d 波で超伝導ギャップが線で消える場合、状態密度はエネルギーの1乗べき (E) に比例し、 $N_s(E) \propto E$ を上式に用いると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\propto \int_0^\infty E^2 f(E)(1-f(E)) dE \\ &\propto T^3 \int_0^\infty x^2 f(x)(1-f(x)) dx \propto T^3 \end{aligned} \quad (7)$$

となって、 $1/T_1$ は低温で T^3 に比例する。ここで $x = E/(k_B T)$ である。超伝導ギャップが点で消える場合は $N_s(E) \propto E^2$ となり同様な計算を行い $1/T_1 \propto T^5$ の結果を得る。しかし実際の実験では、上述のように試料の不整や不純物による散乱のため、低エネルギー励起がギャップレスになるので十分低温で、例えば $1/T_1$ は $T_1 T = \text{一定}$ の関係を示す。このような不純物効果は異方的超伝導体で見られる共通の振舞いである。(図2参照)

3.2 ナイトシフト

混合状態でのナイトシフトの測定から超伝導状態のスピン磁化率を測定することが出来る。ナイトシフトとは電子が核の位置に作る磁場により共鳴磁場がシフトする現象であり、原子核をプローブとした局所的な磁化率測定に相当する。通常の磁気測定では、超伝導状態のスピン磁化率は超伝導反磁性の寄与のために遮蔽 (screening) されるが、ナイトシフトの測定では電子が核につくる磁場が大きいため超伝導反磁性の効果に打ち勝って超伝導状態のスピン磁化率の振舞いを知ることができる。 d 電子や f 電子を含む物質では、スピン磁化率のほかにヴァンブレック磁化率が存在する。ヴァンブレック磁化率は、超伝導エネルギーギャップより高いエネルギーの状態が磁場によって混成することから生じるので通常 T_c 以下で変化しない。 s 波や d 波の超伝導体では、秩序変数の軌道部分は偶パリティなのでスピン部分はスピン一重項となる。それゆえ、有限温度で熱的に励起された準粒子がスピン磁化率、 $\chi_s(T)$ に寄与し、

$$\chi_s = -4\mu_B^2 \int_\Delta^\infty N_s(E) \left(\frac{df}{d\epsilon} \right) dE \quad (8)$$

と得られる [9]。 s 波の場合 χ_s は指数関数的に減少する。一方、 d 波の場合は低温で $N_s(E) \sim E$ なので χ_s は温度 T に比例して減少する。このような温度変化は金属 Al (s 波) や銅酸化物高温超伝導体 (d 波) で観測されている (図3参照)。

一方、 p 波の場合は、秩序変数の軌道部分は奇パリティなのでスピン部分はスピン三重項か平行スピン対である。強相関電子系で起こるスピン三重項超伝導の場合は、空間的に離れた電子対が形成されるので秩序変数の軌道部分が等方的になる対状態は排除でき異方的なスピン三重項対が

実現する。また強相関電子系では一般にスピン軌道相互作用の効果で秩序変数のスピン自由度は結晶にロックされると予想される。この効果が大きい場合、スピンの縮退が自発的に解け、スピンと垂直な方向すなわち、ロックされたdベクトルの方向で χ_s が減少する。このように、ナイトシフトの測定から超伝導対の偶奇性、スピン三重項対でのスピン軌道相互作用の効果についての情報が得られる(図3参照)。

実際、超伝導状態でのナイトシフトの測定は、外部磁場、 H_0 が下部臨界磁場と上部臨界磁場の中間にある、いわゆる渦糸状態で行うことになる。強相関電子系の超伝導体はすべて第二種超伝導体で、中でも磁束侵入長、 λ が大きい。従って、NMRを行うための静磁場、高周波磁場の侵入は大きい。 $H_0=10\text{kOe}$ で侵入する磁束の平均間隔、 $d=500\text{\AA}$ 、磁束侵入長、 $\lambda=\text{数}1000\text{\AA}$ 、コヒーレンス長、 $\xi_s\sim\text{数}10\sim\text{数}100\text{\AA}$ であるので、 $\xi_s < d < \lambda$ の関係にある。磁束のピン止め効果が極端に強くなければ、磁場(H_0)に垂直な高周波磁場(H_1)によって磁束が振動しNMRを観測することが出来る。磁束の近傍、 ξ 程度ではエネルギーギャップが殆どゼロの常伝導状態にあるが、超伝導のコヒーレンスが存在する領域との体積比は、 $(\xi/d)^2 \ll 1$ であるのでNMRの信号は、超伝導状態にあり且つ外部磁場と殆ど変わらない磁場が侵入している原子核からの信号が大部分を占める。したがって実際の測定では、外部磁場中でも超伝導の性質を反映した実験結果を知ることが出来る。

4 Sr_2RuO_4 の基礎物性

ルテニウム(Ru)酸化物 Sr_2RuO_4 は、図4に示すように銅酸化物高温超伝導体のLa系($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$)の母物質である La_2CuO_4 と同じ K_2NiF_4 型の結晶構造を持つ。この構造は、一層のペロブスカイトが $(1/2, 1/2, 1/2)$ ずれて、 c 軸方向に積み重なった二次元的な構造である。我々のNMR実験を紹介する前に、 Sr_2RuO_4 の基礎物性についてについて概説する[4]。

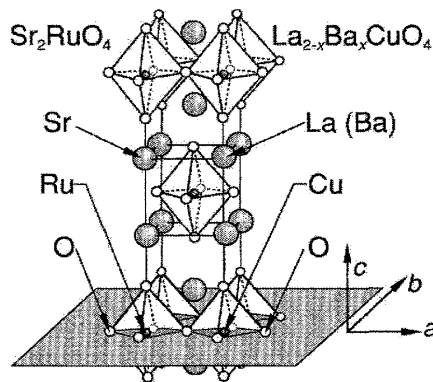


図4: Sr_2RuO_4 の結晶構造[4]。銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と同じ結晶構造を持つ。

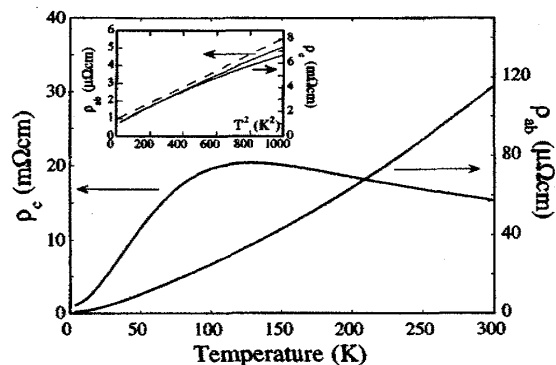


図5: 単結晶 Sr_2RuO_4 の電気抵抗[16, 15]。挿入図は低温の電気抵抗の T^2 のプロット

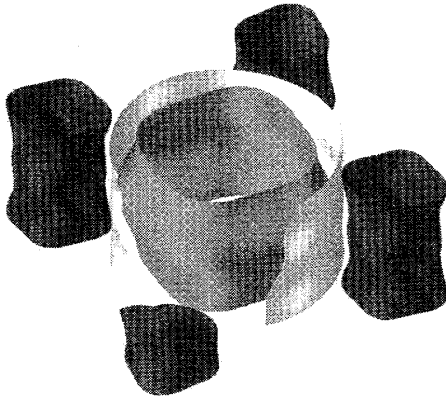


図 6: dHvA 実験により求められた Sr_2RuO_4 のフェルミ面、c 軸方向の dispersion は 15 倍誇張されている。ホールキャラクターの α 面は 4 すみの M 点周りに位置し、図の中央は Γ 点である [4]。

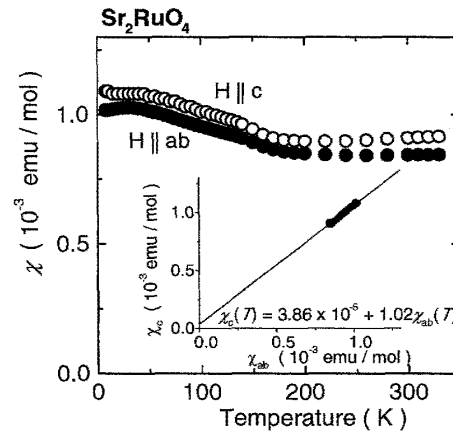


図 7: Sr_2RuO_4 における帯磁率。挿入図は帯磁率の異方性を表す χ_c vs. χ_{ab} プロット [16, 17]。

4.1 Sr_2RuO_4 の常伝導状態の性質

二次元性を反映し電気抵抗も面内と面に垂直方向で図 5 に示すような異方的な振る舞いを示す。上述のように結晶構造は銅酸化物と酷似しているが、 CuO_2 面と RuO_2 面では電子状態は大きく異なる。 La_2CuO_4 の CuO_2 面では、Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道に一つのホールが存在し強いクーロン相互作用のため、モット絶縁体状態にある。これに対し Sr_2RuO_4 の RuO_2 面では Ru の t_{2g} 軌道に 4 個の電子が存在しキャリアをドーブしない状態でも金属状態にある。超伝導発見直後に量子振動の実験が行われ、図 6 に示すような三種類の二次元的なフェルミ面が観測されている。フェルミ面は M 点回りのホールの α フェルミ面、 Γ 点回りの電子的な β 、 γ フェルミ面から構成されている。このうち α と β フェルミ面は、一次元的な d_{yz} 、 d_{zx} 軌道から、 γ フェルミ面は二次元的な d_{xy} 軌道から構成されている。それぞれのフェルミ面と軌道の対応性がよい点は、最近話題となっている鉄系超伝導とは状況が大きく異なる。後者では、一つの二次元的なフェルミ面においても軌道の絡み合いが起こり、 k 空間で関与する軌道も異なっている。軌道とフェルミ面の対応性がよい点は Ru 系の特徴である。

常伝導状態のバルク帯磁率を図 7 に示す。高温から低温にかけてほぼ一定で等方的な振る舞いを示す。また帯磁率の値はバンド計算の値に比べ 5 倍程度大きな値である [19]。この振る舞いから、常伝導状態はパウリ常磁性的であることがわかる。では Sr_2RuO_4 は磁気状態から遠く離れている物質かという、そうとも言えない。層状ルテニウム酸化物には図 8 に示す $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ の結晶構造を持つ物質群 (R-P 系) の存在が知られている。この表式を用いれば今回の Sr_2RuO_4 は $n = 1$ に、ペロブスカイト SrRuO_3 は $n = \infty$ に相当する。 $n = \infty$ の SrRuO_3 は $T_{\text{Curie}} \sim 150$ K を持つ強磁性体であり [20]、 n の減少と共に T_{Curie} は減少し、 $n = 3$ の $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ は $T_{\text{Curie}} \sim 105$ K の強磁性体である [21]。有限温度の T_{Curie} は $n = 2$ ($\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$) では見られないが、有限温度に

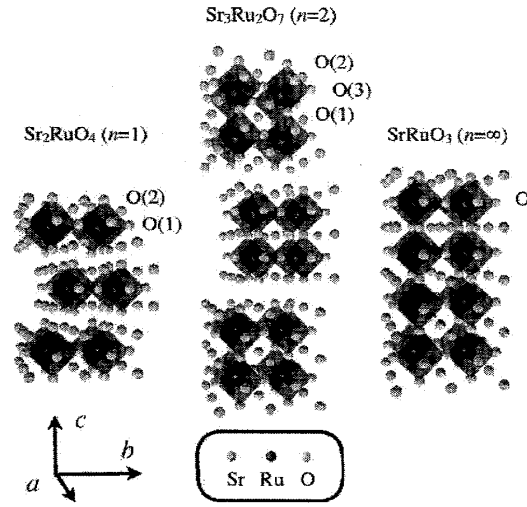


図 8: $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ に属する Sr_2RuO_4 ($n=1$)、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($n=2$)、 SrRuO_3 ($n=\infty$) の結晶構造 [18]。

Critical-end point を持つメタ磁性転移を示す $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ はゼロ磁場で強磁性秩序に近い状態であることが示されている [22, 23]。したがって Sr_2RuO_4 ($n=1$) は二次元的な結晶構造のために、強磁性秩序が抑制された状態と見ることができ、この意味では、前述の Rice、Sigrist の推測は正しかったといえる。

Sr_2RuO_4 の磁気励起は、非弾性中性子散乱 (INS) 実験と NMR の実験から調べられている。図 9 に Sidis *et al.* により観測された $Q_0 = (1.3, 0.3, 0)$ の磁気励起のピークを示す [24]。この波数ベクトルは incommensurate な反強磁性ベクトル ($Q_{\text{IC}} = (2\pi/3, 2\pi/3, 0)$) に相当し、一次元的な軌道に由来する α 、 β フェルミ面のネステイングに相当する波数であることがバンド計算から示されている [25]。このゆらぎは 200 K 以下の温度から増大が見られ、磁気転移に近い状態まで増大した後、30 K 以下の低温で飽和が見られる。この反強磁性ゆらぎは少量の Ti ドープにより静的な SDW 磁気秩序に変わることや [27, 26]、超伝導転移温度以下でも変化が見られず超伝導との関連が弱いことも中性子実験から報告されている [28]。

磁気励起の全容は Braden *et al.* により詳細に調べられ、図 10 に見るように Q_{IC} での強い反強磁性相関とは別に、ブリルアンゾーンの Γ 点回りにバックグラウンド的に広がった磁気励起が存在することが示された [29]。 Γ 点回りの広い q 空間にわたったゆらぎは、 γ フェルミ面による磁気励起であり上述の、二次元構造に起因した磁気励起と考えられる。事実、 Sr_2RuO_4 の Sr サイトに同価数の Ca をドープした系では強磁性相関が増大することが示されている [30, 31, 32]。ここで Ca ドープの効果はペロプスカイトに rotation を与え γ 面のバンド幅を狭くする効果を及ぼし、 γ 点周りに強磁性ゆらぎを誘起する。

Sr_2RuO_4 における同様な異なるフェルミ面に起因した二種類の磁気励起の存在は NMR 実験からも示される。図 11 に Imai *et al.* による Ru サイトの $1/T_1T$ と先ほどの Q_{IC} のゆらぎの成分の温度依存性を比較した図を示す [33, 34]。300K の高温では Q_{IC} の磁気励起はほぼ消えているが、 $1/T_1T$

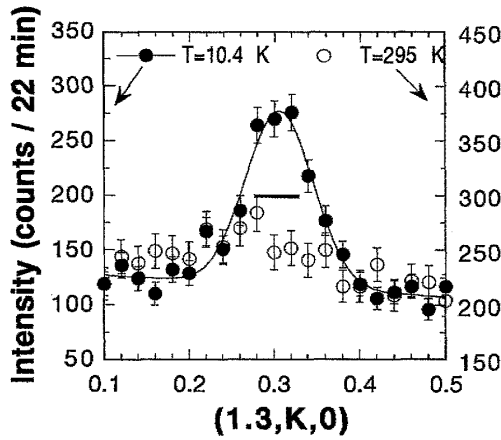


図 9: 非弾性中性子散乱 (INS) で捉えた incommensurate な反強磁性ゆらぎ。 $\hbar\omega = 6.2\text{meV}$ で $Q = (1.3, 0.3, 0)$ 周りを $(0, 1, 0)$ に scan して得られたゆらぎのスペクトル ($T = 10.4\text{ K}$ と 295 K) [24]。

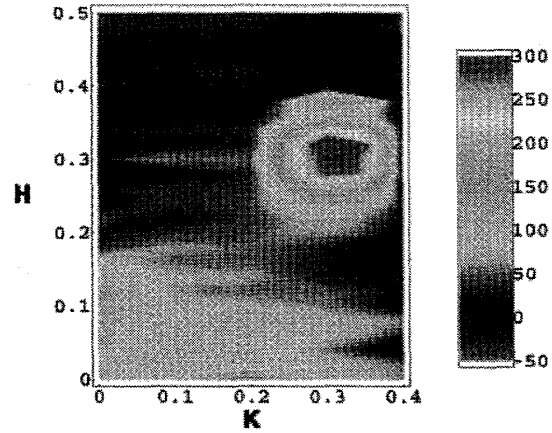


図 10: $\hbar\omega = 4.1\text{meV}$ で測定された磁気ゆらぎを二次元逆格子空間に map した図。Incommensurate なシャープなピークのほかに $(0.15, 0.15, 0)$ あたりに k 空間で広がったゆらぎの成分が存在する [29]。

は大きな値を持っている。前述の帯磁率の弱い温度依存性や高温でも大きなゆらぎを持っていることを考え合わせると、 $1/T_1T$ に関する動的帯磁率の低エネルギー成分の q 積分 $\sum_q \chi''(q, \omega)/\omega$ は

$$\sum_q \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} \sim \sum_{q \sim Q_{IC}} \frac{\chi''(Q_{IC}, \omega)}{\omega} + \sum_{q \sim 0} \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega}$$

と Q_{IC} に関する磁気揺らぎに関する部分と、 $q \sim 0$ のゆらぎに関する部分とに分解できる。高温では右辺第 2 項が支配的となるので、300K での Ru サイトのナイトシフトとの比較からも、このゆらぎは強磁性的なゆらぎではなく q 空間に広がったゆらぎと考えられる。 $1/T_1T$ の実験結果も、 Sr_2RuO_4 には α 、 β フェルミ面に由来する Q_{IC} にピークを持つ反強磁性ゆらぎと、 γ フェルミ面に由来する q 空間に広がったゆらぎが存在すると考えると矛盾なく説明がつく。

Mazin と Singh は、理論から Q_{IC} の反強磁性ゆらぎは銅酸化物高温超伝導体の時のように d 波超伝導を引き起こし、 $q \sim 0$ のゆらぎは p 波超伝導に有利に働くので、 Sr_2RuO_4 では p 波と d 波超伝導の競合が起こっている可能性を指摘した [25]。異なるバンドの character に起因した異なる性質を持つ磁気励起の存在は、常伝導の磁氣的性質にとどまらず、超伝導の対状態にも関係した Sr_2RuO_4 には重要な問題である。

4.2 Sr_2RuO_4 の超伝導状態の性質

超伝導発見当初の試料の T_c は 0.7 K と低く、超伝導状態の比熱の測定からも $T = 0$ で常伝導状態の電子比熱係数 γ_n の半分以上の残留比熱が見られた。その後の試料の純良化により、超伝導転移温度は 1.5 K まで上昇しそれに伴いこの残留比熱の効果は見られなくなった [35]。大きな残留状

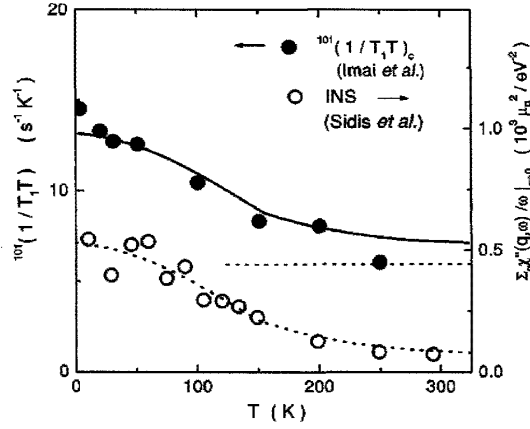


図 11: 非弾性中性子散乱 (INS) で測定された incommensurate の反強磁性成分の温度依存性と Ru-NMR による $1/T_1T$ の温度依存性の比較。超微細結合定数 $A_q = -250 \text{ kOe}/\mu_B$ を用いることで 2 つの物理量は比較可能となっている。 $1/T_1T$ の温度依存性は Incommensurate のゆらぎの寄与として理解できるが、高温の様子から温度依存性の弱いゆらぎの成分も存在することがわかる [33, 34]。

態密度の起源となる非磁性不純物効果の効果は Mackenzie *et al.* により報告された [36]。彼らは、図 12 に示すように残留抵抗の大きさ (ρ_0) と T_c の関係を詳細に調べ、 ρ_0 が $1.1\mu\Omega$ を超える試料では超伝導が見られないこと、 ρ_0 の起源は磁性不純物ではなく Si や Al などの少量に含まれる非磁性不純物の効果であることを EPMA (electron probe microanalysis) の測定から示した。上述のように、異方的超伝導で実現しているギャップに強い k 依存性がある場合、ギャップの k 依存性を平均化するような非磁性不純物は超伝導を大きく抑制することが知られており、今回見られた大きな非磁性不純物効果は、 Sr_2RuO_4 が非 s 波超伝導体であることの強い実験的根拠と受け止められた。

非 s 波を強く示唆する実験として、Ru 核の核四重極共鳴 (NQR) 実験もあげられる [37, 38]。NQR 実験は NMR 実験と同じように縮退の解けた核スピンレベル間の遷移に相当する共鳴現象であるが、NMR では核スピンの縮退を外部磁場印加で解くのに対し、NQR では核を取り巻く電場勾配と核電気四重極モーメントの相互作用で核スピンレベルの縮退が解かれ、電場勾配の主軸に垂直方向に振動磁場を印加することにより NQR 信号が観測される。NQR の共鳴線から核の周りの電場勾配の大きさ、線幅からその均一度を知ることができ、小さな内部磁場発生でも検出できるという長所がある。特に超伝導状態では外部磁場を必要としないため磁束の影響を避けることができ、超伝導ギャップ構造を調べる有効な測定である。

図 13 に 4.2 K 以下での 2 種類の Sr_2RuO_4 で測定された $1/T_1$ の温度依存性を示す。 $T_c \sim 0.7 \text{ K}$ の試料は初期の試料で、NQR の共鳴線幅が広いことから試料の質は $T_c \sim 1.5 \text{ K}$ の試料に比べ劣っていることがわかる。まず重要な結果として、両試料において T_c 直下にコヒーレンスピークが見られないことが挙げられる。前節で説明したようにこの T_c 直下の $1/T_1$ の振る舞いは通常の s 波超伝導体では理解できない結果である。また $T_c \sim 0.7 \text{ K}$ の試料において、残留状態密度の存在

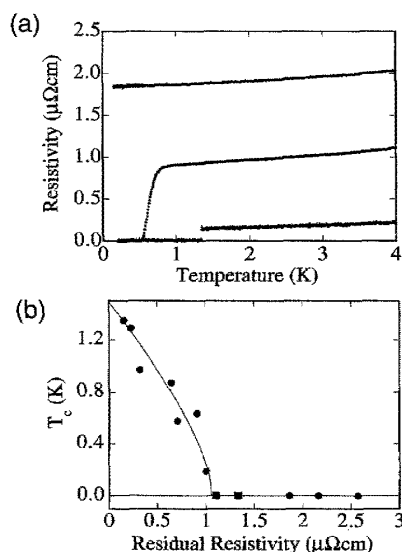


図 12: (a) 異なる残留抵抗を持つ Sr_2RuO_4 試料における 4 K 以下の電気抵抗。(b) 残留抵抗と超伝導転移温度の関係。超伝導転移温度は 50% 転移の温度で決定した。 $\rho_{\text{res}} > 1.1$ の試料では 130mK まででは超伝導転移は観測されなかった [36]。

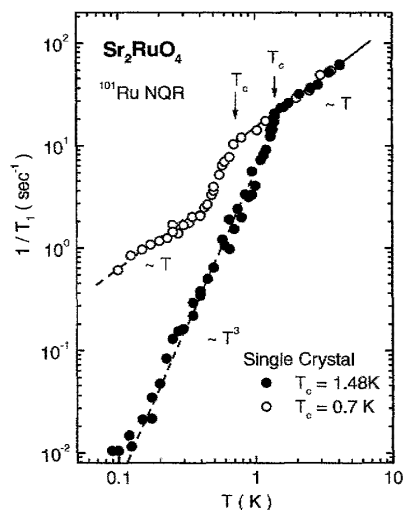


図 13: $T_c \sim 0.7$ K と 1.48 K の Sr_2RuO_4 試料においてゼロ磁場下 Ru-NQR により測定された $1/T_1$ の温度依存性 [37, 38]。

に関連して $T_c/2$ 以下の広い温度域で $T_1 T = \text{一定}$ のコリンハ則が観測されるのに対し、高い T_c の試料ではコリンハ則は見られず 150 mK まで T^3 的な温度依存性が観測され残留状態密度の効果は大きく抑制されている。 $1/T_1$ の温度依存性、試料依存性の結果は Sr_2RuO_4 が非 s 波超伝導であることを強く示唆する結果である。

また Sr_2RuO_4 の異常な超伝導状態を示唆する結果として、 μSR 実験による超伝導状態における自発磁化の観測が挙げられる [39]。 μSR 実験は、試料に偏極した muon スピンを打ち込み、試料内の内部磁場や磁気ゆらぎ等の効果により muon スピンの回転や緩和を調べる実験である。 μSR 実験の長所として、ゼロ磁場や数十～数百 Oe の弱い外部磁場のもとで測定できることや試料内の非常に微弱な磁場も検出できることがあげられる。図 14 に見るように、 μSR 実験では超伝導状態においてミュオン位置で約 0.6 G の微弱な磁場を検出した。この微弱な磁場は複数のグループにより確認されている [40]。実験からはこの微弱な磁場は試料内に等方的に発生しており、この磁場の起源については現在も完全に理解されているとは言い難い。しかし微弱な磁場の検出は、 Sr_2RuO_4 の超伝導状態では、強磁性体のように磁化が発生していることを示唆しており、対称性の破れた超伝導状態が実現していることには間違いがなさそうである。同様な対称性の破れた超伝導状態の示唆は最近 Kerr 効果の実験からも示された (図 15)。^[41]

参考のため、 $T_c \sim 1.5$ K の良質な試料で見積もられた Sr_2RuO_4 の超伝導状態の主要な物理パラメータを表 1 に示す [4, 42]。

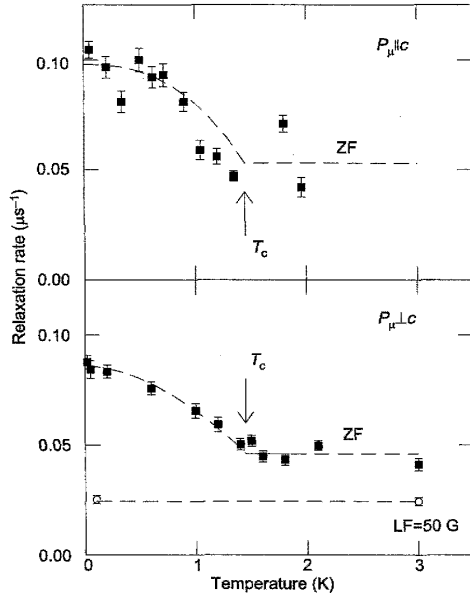


図 14: ゼロ磁場 μSR による緩和率 Λ の温度依存性。ミュオンのスピン編極が c 軸平行 ($P_\mu \parallel c$) と垂直 ($P_\mu \perp c$) の条件で測定 [39]。

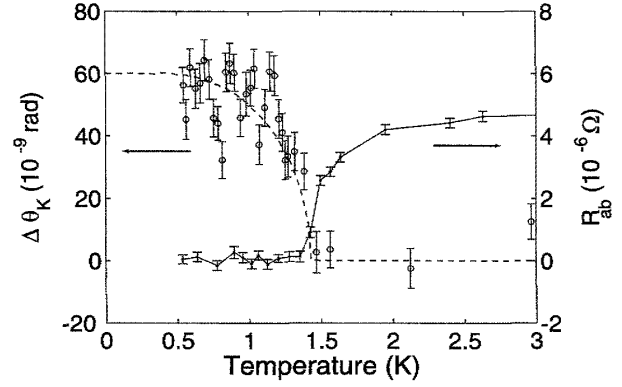


図 15: ゼロ磁場での Kerr 効果 (○) と ab 面の電気抵抗。[41]

	ab	c
$H_{c2}(0)$	15 kOe	750 Oe
$H_{c1}(0)$	14 Oe	110 Oe
$\lambda(0)$	$1.3 \times 10^3 \text{ \AA}$	$3.3 \times 10^4 \text{ \AA}$
$\xi(0)$	660 \AA	33 \AA
$\kappa(0)$	2.3	46

表 1: 単結晶 Sr_2RuO_4 ($T_c \sim 1.5\text{K}$) で求められた主要な超伝導パラメーター。 H_{c2} (H_{c1}) は上部 (下部) 臨界磁場。磁場侵入長。コヒーレンス長。GL パラメーター $\kappa \equiv \lambda/\xi$

4.3 超伝導状態のナイトシフト測定

$H \parallel \text{RuO}_2$ 面のナイトシフト測定

多くの実験から Sr_2RuO_4 では非 s 波超伝導が実現していると考えられる。前節で述べたように、超伝導対のスピン状態を知るには、ナイトシフトによるスピン帯磁率測定は不可欠である。 Sr_2RuO_4 では $T_c \sim 1.5\text{K}$ の良質な単結晶を用い Ru サイトと O サイトのナイトシフト測定を行った [43, 44, 45, 17]。以下ではそれらの結果について解説する。

図 16 に磁場を a 軸方向に印加した時に得られた ^{17}O -NMR を示す。酸素サイトは結晶学的には頂点酸素と RuO_2 面内の 2 サイトであるが、それぞれの電場勾配は Ru 方向に向いているため頂点酸素は c 軸方向、面内酸素は a 軸 (Ru-O-Ru) 方向である。したがって a 軸方向に磁場を印加した場合は、面内の酸素は図 16 (b) に示すように、主軸と平行 (Opara)、垂直 (Operp) の 2 サイトに

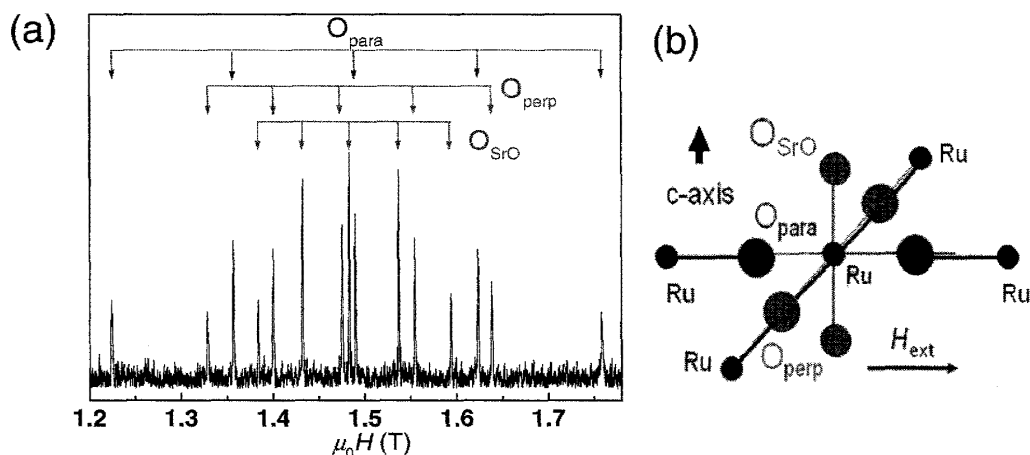


図 16: (a) 単結晶 Sr_2RuO_4 の ^{17}O -NMR スペクトル。周波数 $f = 8.601\text{MHz}$ で磁場を a 軸に印加し磁場掃引して得られたスペクトル。各サイトに対応する ^{17}O の信号は矢印で示されている。(b) 磁場を a 軸に印加したときの O サイト。面内の O サイト (O(1)) は電場勾配の主軸と磁場との関係で 2 サイト (O_{perp} , O_{para}) に分裂する。

O(1) site			O(2)		
EFG(1)	$\nu_{\text{para}}(\text{MHz})$	0.77 ± 0.015	EFG(2)	$\nu_a(\text{MHz})$	-0.303 ± 0.01
	$\nu_{\text{perp}}(\text{MHz})$	-0.45 ± 0.01		$\nu_b(\text{MHz})$	-0.303 ± 0.01
	$\nu_c(\text{MHz})$	-0.32 ± 0.01		$\nu_c(\text{MHz})$	0.606 ± 0.01
	η	0.16		η	0
K(1)	$K_{\text{para}}(\%)$	-0.13 ± 0.02	K(2)	$K_a(\%)$	0.08 ± 0.02
	$K_{\text{perp}}(\%)$	0.47 ± 0.02		$K_b(\%)$	0.08 ± 0.02
	$K_c(\%)$	0.31 ± 0.02		$K_c(\%)$	0.03 ± 0.02

表 2: Sr_2RuO_4 の O(1) サイト (RuO_2 面内の酸素) と O(2) サイト (SrO の酸素) の電場勾配とナイトシフト。[47, 17]

分裂する。また ^{17}O 核は核スピン $I = 5/2$ であり電場勾配が存在するときは各サイト 5 本の信号が観測される。図 16 に示した複雑なスペクトルは、上記の三サイトでよく理解される。 ^{17}O -NMR から見積もられた NMR のパラメーター (電場勾配、ナイトシフト) を表 2 に示す。

常伝導状態のナイトシフト測定は 12T の磁場下で行われ、図 17 に示すような磁化率とのよい対応が見られた [47, 43]。このスケーリングから、面内酸素の 2 サイトのナイトシフトのスピ成分 K^s は、それぞれ $K_{\text{para}}^s = -0.3\%$ $K_{\text{perp}}^s = 0.5\%$ と見積もられる。(以下、磁場が電場勾配の主軸と平行、 RuO_2 面内で電場勾配の主軸と垂直サイトのナイトシフトを K_{para} 、 K_{perp} と表記する。)

スピ成分に見られた大きな異方性は、Ru の 4d 軌道と混成する O-2p 軌道からの寄与である。

超伝導状態でのナイトシフトの測定は、回転機構を備えた希釈冷凍機を用い、高周波パルスによる Heat-up の効果を抑えるため、測定試料、NMR コイルとも、 ^3He - ^4He 混合液中に浸した。上部臨界磁場の異方性のため c 軸方向と外部磁場のなす角度が重要であるが、角度は高周波 (3 MHz) による交流帯磁率測定からのマイスナー信号の振る舞いから調べた。図 17 (b) に示すマイスナー

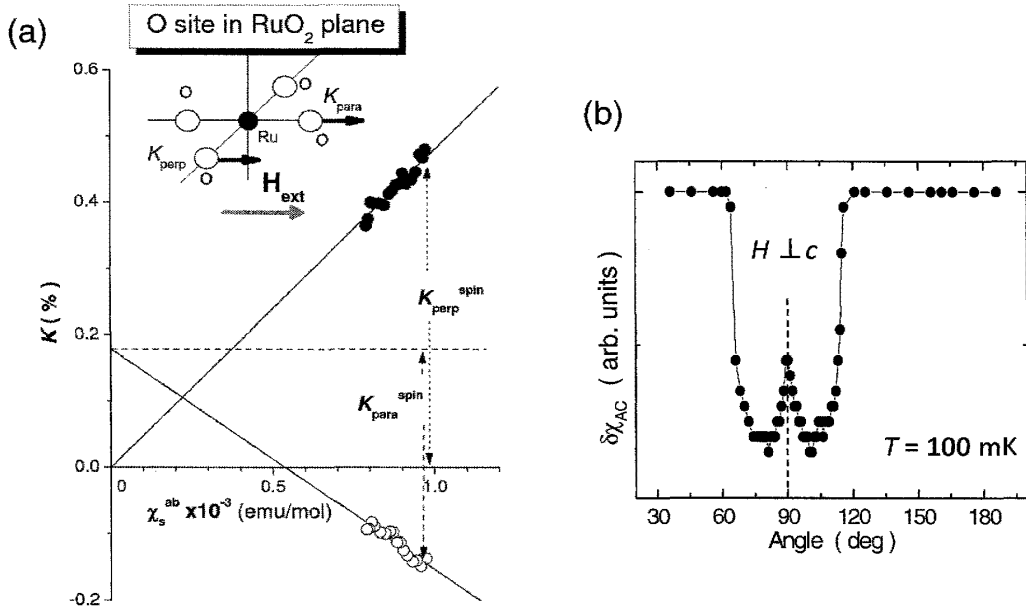


図 17: (a) Sr_2RuO_4 の RuO_2 面内 2 サイト (O_{para} , O_{perp}) の Knight-shift を RuO_2 面内の帯磁率 χ_{ab} に対してプロットした図 [43]。 (b) Sr_2RuO_4 のマイスナー信号の角度依存性。印加磁場 1.0 kOe、100 mK において得られた。

信号の角度依存性は、100 mK で 1 kOe の磁場下で得られた [17]。 c 軸方向のマイスナー信号は H_{c2} が低いため観測されないが c 軸垂直に近くなると観測される。しかし、ちょうど c 軸垂直になると磁束のピン止め効果が弱くなるためにマイスナー信号は減少する。このマイスナー信号の角度変化における“ディップ”構造を用いて磁場を ± 1 度の精度で RuO_2 面に平行に磁場を印加することができた。図 18 に、磁場を 0.6 T 印加した時の常伝導状態と超伝導状態 (100 mK) で得られた面内 2 サイトの ^{17}O -NMR スペクトルとシフトの温度依存性を示す。どちらのサイトにおいて実験誤差 (± 0.5 kHz) の範囲でシフトの変化は観測できなかった。通常超伝導状態では混合状態による磁場分布のために共鳴線の広がり観測されるが、 Sr_2RuO_4 では実験誤差内で共鳴線の広がり観測されなかった。この効果を

$$\sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} = \frac{\phi_0}{4\sqrt{\pi^3} \lambda_c \lambda_{ab}} \left(1 - \frac{H_{\text{apply}}}{H_{c2\ ab}} \right)$$

の式で、上述の超伝導パラメーターを用いて求めると $\sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \sim 1$ Oe ~ 0.6 kHz と見積もられる。 Sr_2RuO_4 は試料は clean-limit にあるため、 $H_{\text{perp}c}$ 軸ではマイスナー信号にも見るように磁束を止める効果は小さくなる。この効果により、超伝導転移による共鳴線の広がりは見積もられた値よりも小さくなり、観測されなかったと考えられる。

同様なナイトシフトの測定は Ru サイトでも行った。Ru サイトのナイトシフトのメリットとしては、(1) この物質の物性に深く関与している Ru-4d 軌道の電子の寄与を知ることが出来ること、(2) このため Ru サイトのナイトシフトの大きさは O サイトに比べ桁大きく、超伝導状態の変化も精度よく知ることが出来ることなどである。図 19 に常伝導状態の Ru サイトのナイトシ

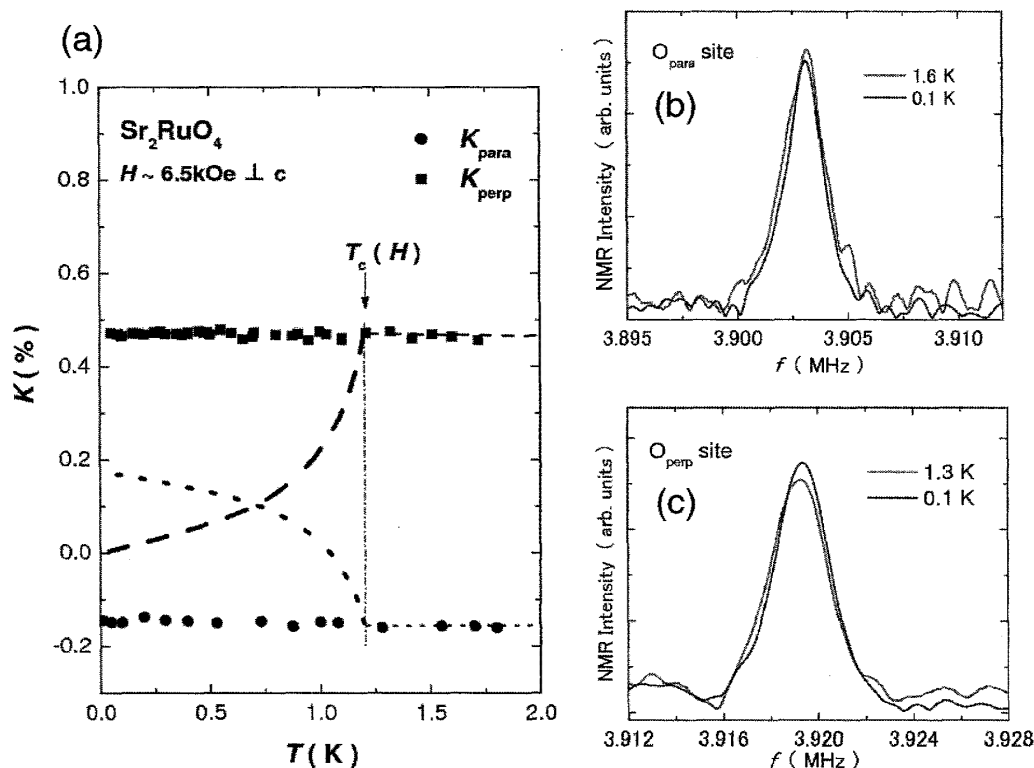


図 18: (a) 面内 2 サイトの酸素のナイトシフトの温度依存性 [43]。 (b) 磁場が Ru-O-Ru 軸に平行な O サイト (O_{para}) の 1.6 K と 0.1 K のスペクトル。 (c) 磁場が Ru-O-Ru 軸に垂直な O サイト (O_{perp}) の 1.3 K と 0.1 K のスペクトル。

フトの温度依存性を、帯磁率に対してプロットした。O サイトで行った図 17 に対応するものである。Ru サイトのナイトシフトも、O サイトの時と同様帯磁率に比例し、その傾きの大きさから Ru サイトでの超微細相互定数を見積もると $A_{\text{hf}} \sim -250 \text{ kOe}/\mu_B$ と見積もられる [45]。この超微細相互作用の符号と大きさが意味することは、Ru ナイトシフトの原因は 4d 電子による内殻偏極によるものであり、4d 電子がフェルミ面を構成していることともコンシステントである。ちなみに、図 20 に強磁性に近い金属状態の CaRuO_3 、 RuO_2 および金属 Ru のナイトシフトの大きさも帯磁率に対してプロットしている [48]。興味深いのは Sr_2RuO_4 の実験データも CaRuO_3 の傾きの上になっていることで、この傾きの大きさ ($-222 \text{ kOe}/\mu_B$) は強磁性金属の SrRuO_3 の $A_{\text{hf}} \sim -300 \text{ kOe}/\mu_B$ と近い値く、金属 Ru や RuO_2 の正のナイトシフトの値とは質的に異なっている。この結果は、 Sr_2RuO_4 の帯磁率は一見パウリ常磁性的であるが、Ru の 4d 電子が関与している磁性に近い状態であることともコンシステントである。

Ru サイトの超伝導状態のナイトシフトは、磁場を RuO_2 面に印加して測定した。 RuO_2 面に 9 kOe の磁場を印加して測定されたナイトシフトの結果を図 21 に示す [45]。図に示すように、スピン一重項対のときに期待されるナイトシフトの変化は見られず、 T_c 以下実験誤差を上回るような変化は見られなかった。同様なナイトシフトの測定は、6.8 kOe と 10.5 kOe でも行われた。 RuO_2 面に平行に磁場を印加した時のナイトシフトの測定は Ru、O サイトの両サイトで行われたが、ど

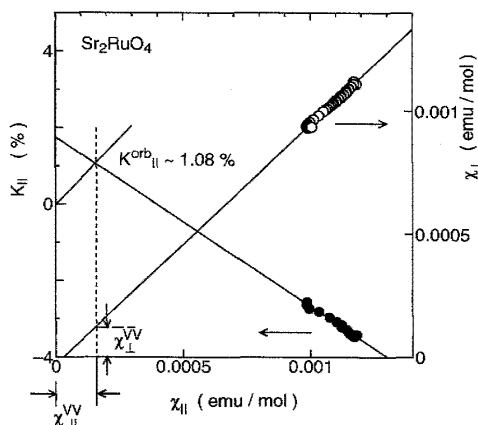


図 19: c 軸方向の Ru サイトのナイトシフト $K_{||}$ (左軸) と ab 方向の帯磁率 (右軸) を c 軸方向の帯磁率に対してのプロット [45]。

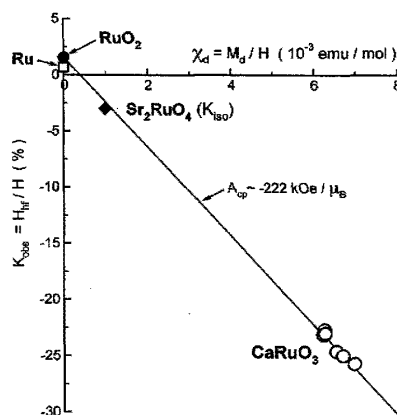


図 20: 強磁性近傍にある CaRuO_3 、超伝導体 Sr_2RuO_4 、常磁性の RuO_2 や Ru のナイトシフトを帯磁率に対してプロットした図。超微細相互作用定数に相当する傾きは CaRuO_3 と Sr_2RuO_4 ではほぼ同じである [48]。

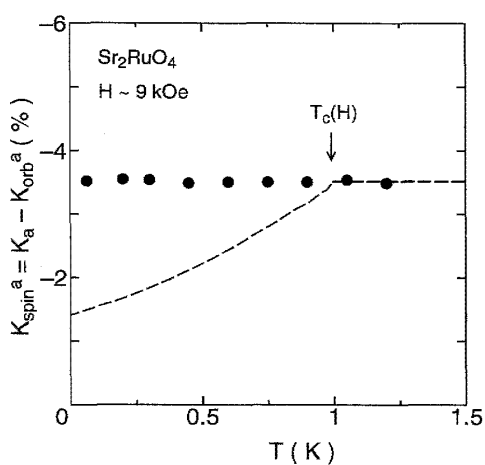


図 21: ab 面内の Ru サイトのナイトシフトの温度依存性。印加磁場は $H \parallel \text{RuO}_2$ で 9 kOe でナイトシフトは測定されている [45]。

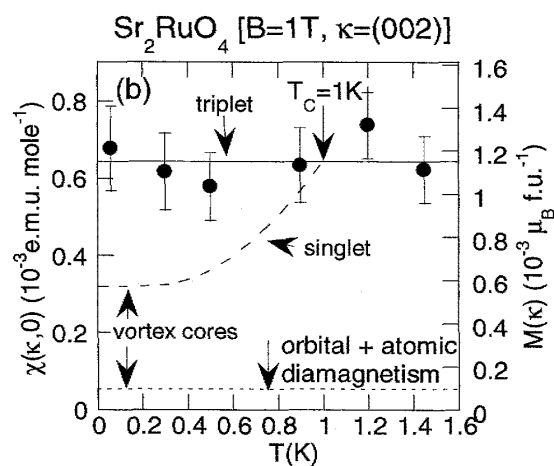


図 22: 偏極中性子実験で測定された Sr_2RuO_4 における誘起されたモーメントと帯磁率の温度依存性 [50]。

これらのサイトにおいても超伝導転移に伴う変化が見られず、超伝導状態においてスピン帯磁率が変化しないことを示す結果である。同様なスピン帯磁率が超伝導状態で変化しない結果は偏極中性子実験からも示された [50]。図 22 Duffy *et al.* は、外部磁場 1 T を $[1,1,0]$ を印加し (002) の Bragg 点での磁場によって誘起されたモーメントの温度変化である。超伝導転移以下でもこのモーメントの大きさに変化は見られていない。これらの結果は、スピン一重項超伝導対の形成の時に期待される振る舞いとは質的に異なり、スピン三重項状態が実現していることを強く示唆する結果である。

$H \parallel c$ 軸のナイトシフト測定

c 軸方向のナイトシフトの測定は、Ru 核の核四重極共鳴信号に磁場を印加することにより行われた [46, 17]。これは c 軸方向の超伝導上部臨界磁場 (H_{c2}) は 600 Oe と極端に小さいため、通常の NMR 測定では信号が観測できないからである。また上述のように Ru サイトのナイトシフトの大きさは O サイトのナイトシフトに比べ一桁大きいため、小さな磁場下でのシフトの変化を調べるには適している。 c 軸方向のシフトの変化の検出には、単結晶試料を用い NQR 信号に磁場を正確に c 軸に印加し NQR スペクトルの分裂の幅の温度変化から試みた。図 23 には、Ru の NQR

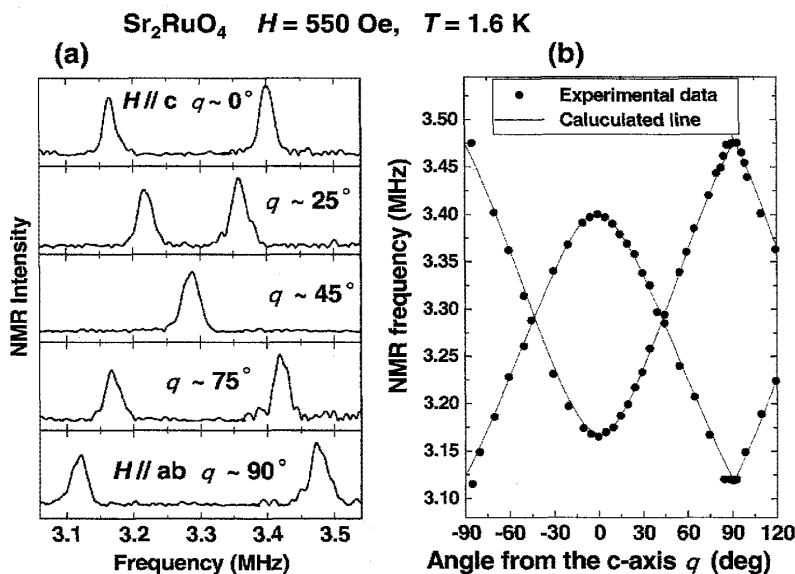


図 23: (a) $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の ^{101}Ru NQR 信号に外部磁場 H を c 軸となす角 θ で印加したときのスペクトル。(b) 共鳴磁場の角度依存性 (実線は計算値) [17]。

の信号に 550 Oe の磁場を印加して c 軸と印加磁場のなす角度を変化させて取った Ru 信号と、共鳴磁場の角度依存性の実験結果と計算値を示す [17]。角度依存性の結果は計算値とよく一致し、 c 軸の角度は約 1 度の誤差で alignment されている。このような実験条件で得られた、 $T \sim 90$ mK における c 軸方向のシフトの磁場依存性と 440 Oe の磁場下での温度依存性を図 24 に示す。[46] 図に示すように実験誤差を超えての変化は検出できなかった。今回の測定では、NQR 信号を用いてナイトシフトの変化の検出を試みているため、共鳴線には電場勾配の不均一成分に起因する共

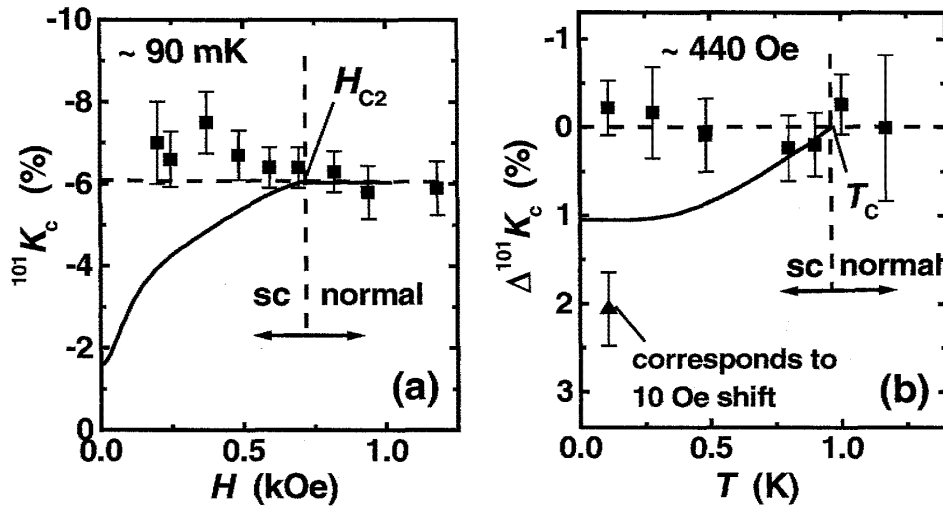


図 24: c 軸方向の ^{101}Ru のナイトシフト。(a) $T \sim 90 \text{ mK}$ で測定された磁場依存性。(b) $H \sim 440 \text{ Oe}$ で測定された温度依存性 [46]。磁場を 10 Oe 変化させた時のシフトの変化を黒三角で示す。

鳴線幅 (約 20 kHz) が存在する。予想されるナイトシフト変化 ($\Delta K \sim -3\%$) が 2.5 kHz であり、非常にわずかなシフトの変化を幅広い共鳴線を用いて測定していることは否めない。ただし図 24 (b) に示したように外部磁場の 10 Oe の変化 ($\Delta H = \Delta K \sim -2\%$ に相当) は検出でき、もしシフトに予想される変化がある場合は検出できると思われる。ちなみに前述の磁場を RuO_2 面に平行に印加したときのナイトシフト測定で用いた O サイトや Ru サイトの信号の共鳴線幅はそれぞれ 2 kHz と 10 kHz であり、予想されるシフトは約 12 kHz と 36 kHz である。NMR 信号を用い、強い磁場下で測定できた $H \parallel \text{RuO}_2$ 面の測定に比べると精度の落ちた測定であるが、 $H \parallel c$ 軸のナイトシフトの測定は現在我々の行える限界の測定である。

4.4 超伝導状態における面内の酸素サイトの異常な磁気励起

我々は ^{17}O を置換した単結晶試料において、面内酸素サイトの ^{17}O -NQR 信号の観測に成功した。図 25 に $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ 遷移に相当する ^{17}O -NQR のスペクトルを示す。反値幅 $\sim 10 \text{ kHz}$ のシャープな信号が観測され、この信号で 2 K 以下 60 mK まで T_1 を測定した [49]。図 26 に RuO_2 面内の Ru と O サイトの NQR (ゼロ磁場) により測定した $1/T_1$ の温度依存性を示す。前述のように Ru サイトの $1/T_1$ は T_c 直下から急激に減少しほぼ T^3 に従って 0.1 K まで減少するが、O サイトでは T_c 直下減少は見られず、 1 K 以下から 0.7 K まで緩やかな減少が見られ、その後最低温度まではほぼコリンガ的な振舞いが見られた。図 26 の挿入図に Ru と O サイトの $1/T_1$ の比をプロットしているが、明らかに T_c 以下から温度依存性が異なっていることがわかる。Ru サイトの $1/T_1$ の温度依存性は比熱等の他の物理量の温度依存性とも整合性があるので、 ^{17}O -NQR による $1/T_1$ の結果は、酸素サイトに超伝導転移後何らかの磁気ゆらぎが現れたことを示している。では超伝導状態になって現れるこのゆらぎはどのような特徴があるのであろうか? 図 27(a) に RuO_2 面内における Ru と O サイトの電場勾配の主軸方向を示す。図を見てわかるように Ru サイトでは電

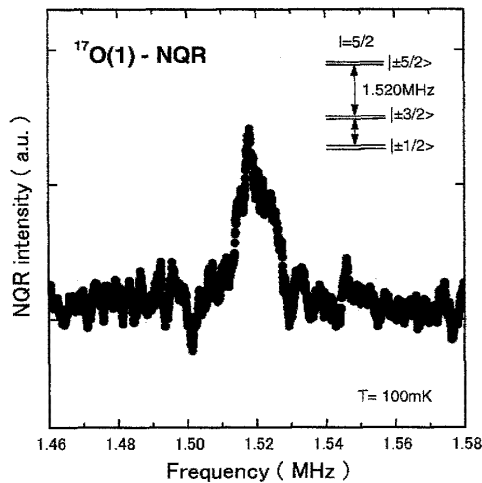


図 25: RuO₂ 面内の酸素サイトの ¹⁷O-NQR スペクトル。

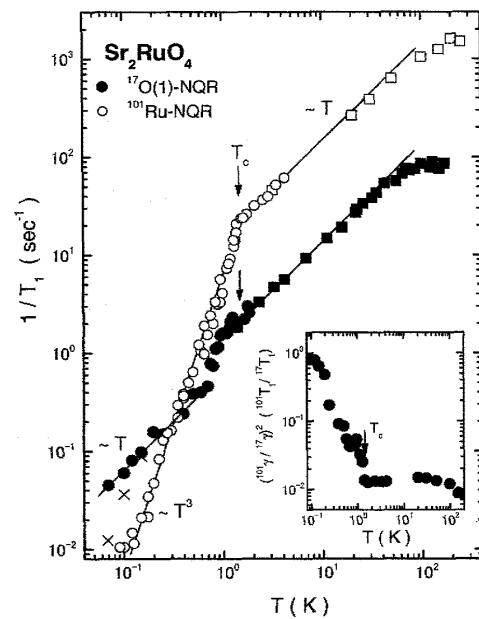


図 26: RuO₂ 面の Ru と O サイトの NQR 測定による $1/T_1$ 。挿入図は O サイトと Ru サイトの $1/T_1$ の比 [49]。

場勾配の主軸が c 軸方向であるのに対し、O サイトは主軸は Ru 方向に向いており面内にある。この違いにより、Ru サイトの $1/T_1$ は RuO₂ 面内 2 方向のゆらぎに支配されているのに対し、O サイトは面内 1 方向のゆらぎと c 軸方向の磁気ゆらぎの影響を受けている。RuO₂ 面は正方晶であるので、面内のゆらぎは等方的と考え Ru サイトの温度依存性から面内のゆらぎを見積もり、その成分を O サイトの $1/T_1$ から差し引くことにより RuO₂ 面に垂直なゆらぎを見積もった。こうして求めた O サイトにおける RuO₂ 面内と面に垂直のゆらぎの温度依存性を図 27 (b) に示す。超伝導転移直下から垂直成分の $1/T_1 T$ は増大しピークを示した後、低温で一定値を保っている。我々は、超伝導転移に伴い c 軸方向のゆらぎの起源を、クーパー対が何らかの磁気ゆらぎを生み出したものと考え、 $1/T_1$ を局所磁場のゆらぎの表式

$$^{17}\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{out}}^{\text{SCP}} \sim \frac{\gamma^2}{2} \int \overline{\langle h(T,0), h(T,t) \rangle} e^{-i\omega_n t} dt \sim (\gamma_n \overline{h(T)})^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_n \tau_c)^2},$$

を用いて解析した [49]。ここで ω_n は NQR 周波数 $\omega_n/2\pi = 1.52$ MHz で、 $\overline{h(T)}$ はクーパー対により作り出された局所磁場の大きさ、 $1/\tau_c$ はそのゆらぎの周波数である。超伝導に起因するゆらぎであることを考慮し、 $\overline{h(T)}$ には超伝導ギャップ関数の温度依存性を持つと仮定した。 $1/T_1$ のピークの値から $\overline{h(T=0)} \sim 30$ e、図 27 (c) に示す $1/\tau_c$ の温度依存性が見積もられた。 $1/\tau_c$ の温度依存性は、低温においても gapless の励起が存在していることを示唆している。また O サイトの超微細相互作用定数 $^{17}A \sim 22$ kOe/ μ_B を考慮すると、ゆらいでいる磁場を生み出している磁化の大きさは低温で $\sim 10^{-4} \mu_B$ 程度と考えられる。この面に垂直成分のゆらぎの起源であるが、我々は chiral-state ($k_x + ik_y$) のクーパー対の軌道成分に起因した c 軸方向の磁化の collective-mode に関

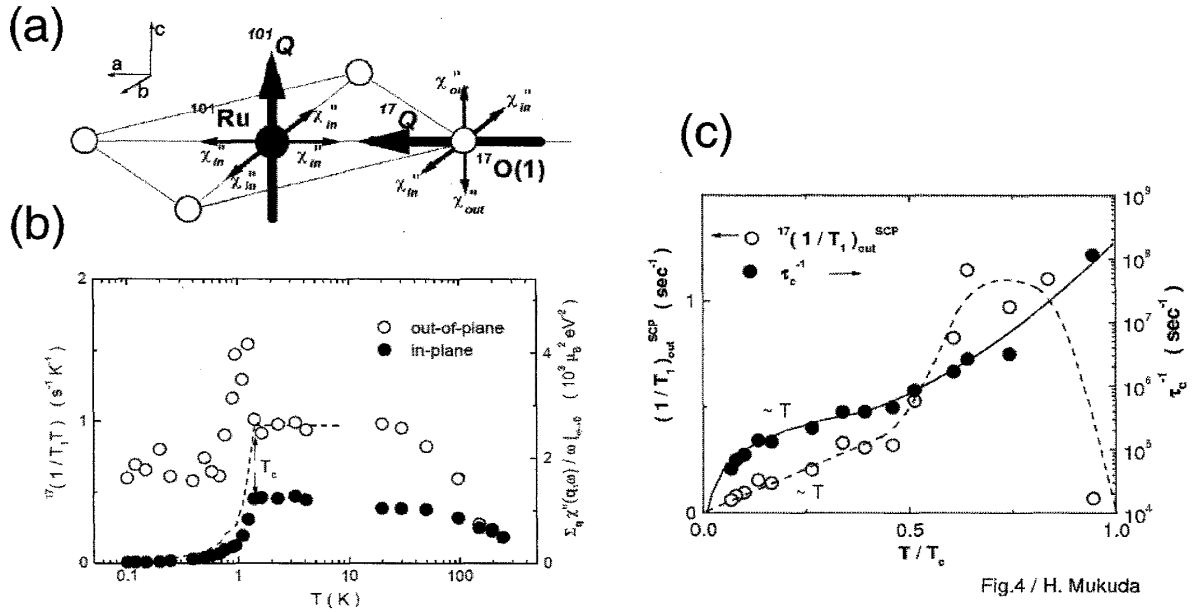


Fig.4 / H. Mukuda

図 27: (a) RuO_2 面の Ru と O サイトの電場勾配の主軸。Ru サイトの $1/T_1$ は面内の磁気ゆらぎに支配されているのに対し、O サイトは c 軸方向のゆらぎも検出できる。(b) O サイトのゆらぎを面内と c 軸方向のゆらぎの成分の $1/T_1$ に分解。(c) 超伝導状態で生まれた c 軸方向のゆらぎによる $1/T_1$ と、ゆらぎの周波数の温度変化 [49]。

係したもので、 μSR で検出された自発磁化と関係しているのではないかと考えた [49]。超伝導状態で現れる c 軸方向の異方的ゆらぎは、超音波実験でも報告があるが、この起源はまだ未解決の問題である。

最近 Miyake *et al.* は上記の O サイトの異常な緩和の起源について、 He^3 超流動 A 相で議論された内部ジョセフソン効果による機構を提案している [51]。この点については次節で紹介する。

5 考察

この節ではナイトシフトの実験結果の理解のうえで重要な d vector の異方性を生む起源と O サイトの緩和異常を生む原因と考えられる d vector の dynamics についての理論を紹介する。

5.1 d vector を特定の方向に向ける相互作用の起源

図 28 に、今まで行ってきたナイトシフトの測定条件をまとめた。 RuO_2 面方向の磁場中では、高磁場から 550 Oe まで磁場を下げて超伝導状態のナイトシフトに変化が見られなかった。また、 c 軸方向磁場中では H_{c2} 以上から 200 Oe までの低磁場までナイトシフトに変化が見られなかった。これらの実験結果を解釈する一つの可能性として、 d vector を結晶に固定している相互作用は弱く、微弱な磁場で容易に回転させられることが考えられる。果たして d vector を結晶の特定の方向に固定する相互作用がそんなに弱いことは理論的に許されることなのであろうか？ この点に関

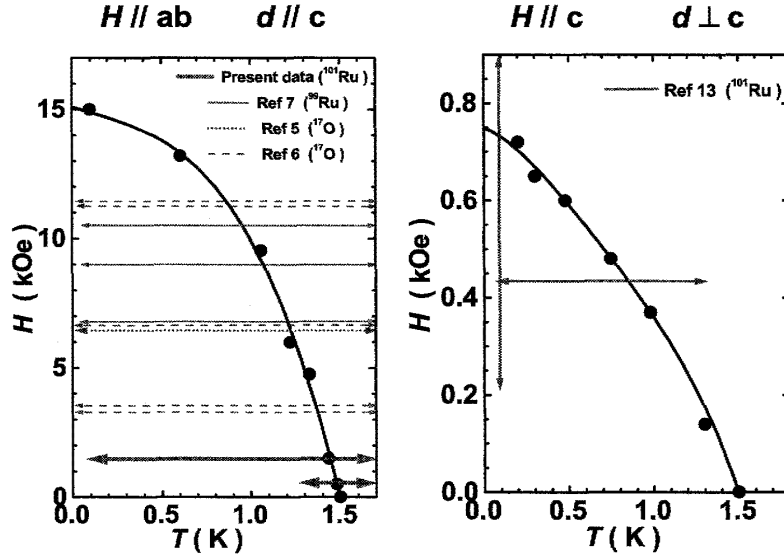


図 28: 現在までに測定されたナイトシフトの条件。それぞれの scan でナイトシフトの変化は見られなかった [17]。

して d vector の異方性について議論している、Yanase と Ogata、Hasegawa、Miyake *et al.* の理論 [52, 53, 54, 51] 紹介し、 d vector に働く相互作用について考察する。

これらの理論の内容を分類すると、 d vector の異方性を生む相互作用は主に 2 つに分類できる。一つは Ru-4d 軌道や O-2p 軌道に起源を持つ “atomic” なスピン・軌道相互作用の効果である。これは常伝導状態でのスピン磁化率の異方性とも関係し、 Sr_2RuO_4 のスピン空間に異方性を生み、その結果 d vector の異方性が生じたと考えられる。このスピン・軌道相互作用は結晶構造と超流動を示す粒子が電荷を持つことに起因しており、格子を持たない電氣的に中性の ^3He 超流動では存在しない効果である。すなわち、スピン三重項超伝導状態に特有の相互作用である。この効果は Yanase と Ogata [52] や、Annett *et al.* [57, 58]、Yoshioka と Miyake [54] により議論された。

もう一つはカイラル状態に起因した相互作用である。 Sr_2RuO_4 では、($S = 1, L = 1$) の p 波超伝導が実現していると考えられており、 d vector の方向について考察するには、クーパー対を構成する電子スピン間の双極子相互作用 [53] や、軌道角運動量に起因した磁場とスピンとの相互作用 [51] など、スピン一重項超伝導体では発生しない、2 体の電子の相互作用である。

Ru-4d 軌道のスピン・軌道相互作用と 常伝導のスピン磁化率の異方性

Sr_2RuO_4 において実現が考えられている、正方対称性を満たした p 波超伝導クーパー対の概念図を図 29 に示す。[17] スピン空間の対称性が破れていないときには、これら 6 つの状態はエネルギー的に縮退しており、Ru-4d 軌道のスピン・軌道相互作用の効果を取り入れると、この 6 つの状態のエネルギー縮退が解かれる。Nomura と Yamada の論文では Sr_2RuO_4 のメイン・バンドの 2 次元的な γ バンドを念頭に Ru サイトのクーロン相互作用 U の効果を 3 次の摂動まで計算し、スピン三重項超伝導が安定化されることをミクロな計算から示した。[55] さらに、Yanase と Ogata

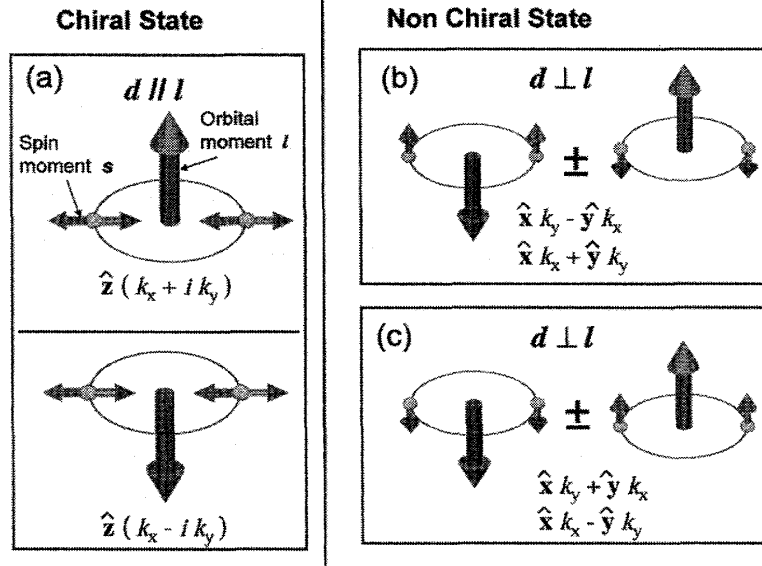


図 29: 正方対称性を満たした 6 つの超伝導状態のクーパー対のイメージ図。小さい矢印はスピン磁気モーメント (s) を表し、大きな矢印は軌道角運動量 (l) を表す。 d vector はスピンと垂直方向 [17]。

は、 Sr_2RuO_4 の現実の電子状態を考慮しスピン・軌道相互作用を取り込んだ 3 バンド・ハバードタイプのハミルトニアンに基づく超伝導相互作用の計算を行い、基底状態の d vector の方向と、励起状態との間のエネルギー差を導いた。[52] その結果、最も超伝導凝縮エネルギーの大きい状態は、図 29(a) $d(\mathbf{k}) = \hat{z}(k_x \pm i k_y)$ のカイラル状態であり、(b),(c) に示した他の状態 $d(\mathbf{k}) = \hat{x} k_y \pm \hat{y} k_x$ とのエネルギー差 (ΔT_c) は λ^2/E_F^2 のオーダーで $\Delta T_c/T_c = (T_c - T_c^*)/T_c \sim 1\%$ 程度と非常に小さいことを示した。ここで λ はスピン・軌道相互作用の大きさと T_c^* は次に安定な超伝導状態の転移温度である。彼らを取り入れた Ru-4d 軌道のスピン・軌道相互作用の大きさは 50 meV と、 ΔT_c よりも 4 桁程度大きいものであるが、超伝導の d vector の異方性は 10^{-3}meV 程度となり、スピン軌道相互作用のエネルギースケールが大きくても、それがクーパー対のスピン対称性に与える効果はかなり弱められることを示した。この理由は、彼らの計算では、クーパー対のスピン対称性に与える効果は他の対形成相互作用に比べて高次の摂動として現れるため、スピン・軌道相互作用の大きさが大きくても効果は小さいと考えられる。

また、Annett *et al.* は、三バンドを考慮した Hubbard モデルからスピン軌道相互作用の効果を議論し、スピン・軌道相互作用だけでは、 $d(\mathbf{k}) = \hat{z}(k_x \pm i k_y)$ のカイラル状態が最も安定な状態になることはなく、スピンに対するわずかなペアリングの引力の異方性によりカイラル状態が安定されることを示した [57]。したがってその異方性の大きさによっては、 c 軸方向の磁場下ではカイラル状態が最も安定な状態ではなく d vector が面内にある他の状態が安定状態に変わる可能性があることも指摘した [58]。

これに対し、Yoshioka と Miyake は、 γ バンドに対し O サイトの軌道も考慮して $d-p$ モデル

を用いて超伝導状態を微視的モデルで計算した [54]。その結果 $(\sin k_x + i \sin k_y)$ の対称性を持ち d vector が c 軸を向いているスピン三重項状態が安定な状態であること、Ru-4d 軌道と O-2p 軌道の混成が大きいと O サイトのクーロン相互作用 U_{pp} が大きくなり、このような状況では d vector は RuO₂ 面内にある方が安定になりギャップ構造も $\sin k_x$ のラインノードを持つ状態が安定になることを示した。バンド計算や、¹⁷O の NMR の結果は、RuO₂ の面内 O の帯磁率は全体の 20 % と大きな値を持つため O サイトの軌道の寄与も考える必要があるというのが著者らの主張である。ここで、興味深いのは、Ru サイトと O サイトにより生じる d vector の異方性は競合しており、したがって atomic なスピン・軌道相互作用による異方性は Yanase と Ogata の計算よりもさらに小さい可能性もある。

ここで、常伝導状態のスピン磁化率の異方性について触れておくが、図 7 に示したように Sr₂RuO₄ の単結晶のスピン磁化率はほぼ等方的である。低温における異方性は 7 % 程度であるが、 χ_c と χ_{ab} をプロットするとわかるように、温度依存する部分（スピン部分）の異方性はわずかに 2 % 程度である。この結果はスピン部分はほぼ等方的であることを示すとともに、Sr₂RuO₄ ではスピン・軌道相互作用がスピン空間の対称性に及ぼす効果は小さいことを示唆している。このことは、 d vector の異方性も小さいという理論結果ともコンシステントのように思われる。

スピン三重項カイラル超伝導状態の磁気双極子相互作用

次に ABM 状態 (A 相) のスピン三重項ペア間の相互作用について考える。まず、クーパー対を構成する 2 電子間に働く双極子相互作用を取りあげる。

クーパー対の平行スピンモーメント間の双極子相互作用のハミルトニアンは、古典的には

$$H_{\text{dip}} = \sum_{i,j} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} - \frac{3\boldsymbol{\mu}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\mu}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5} \right\}.$$

と記述される。ここで、 $\boldsymbol{\mu}_i$ と $\boldsymbol{\mu}_j$ は、それぞれ \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_j の位置にあるスピンの磁気モーメントである。2 電子がスピン磁気モーメントを、軌道角運動量と平行に保って回転するとき、平行スピン磁気モーメントは、お互いのスピン磁気モーメントが作った反対向きの磁場下におかれることになり、常にエネルギーが高くなる。

したがって、スピンが軌道角運動量 \mathbf{l} と垂直、すなわち $(\mathbf{d} \parallel \mathbf{l})$ のときに磁気双極子相互作用によるエネルギーは最も低くなる。図 30 に示したように、磁気双極子相互作用は $\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$ の状態を $\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$ の状態よりも安定化させる。もしも双極子相互作用が d vector の方向を決めるのに支配的な役割を担うのであれば、基底状態では $\mathbf{d} \parallel c$ の状態が実現していると考えられる。

磁場が c 軸方向にかけられたとき、ゼーマン相互作用は $\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$ の状態を安定にするため、ゼーマンエネルギーが双極子相互作用のエネルギーを超えたときに d ベクトルの回転は起こる。軌道角運動量の方角に対する d vector の回転は、超流動 ³He において Ahonen らにより実験的に観測されている [56]。³He が軌道角運動量の復元長 (the healing length of \mathbf{l}) に比べて非常に薄い平行板の間に閉じ込められたとき、軌道角運動量は薄板の平面に垂直方向に固定される。このとき、 d

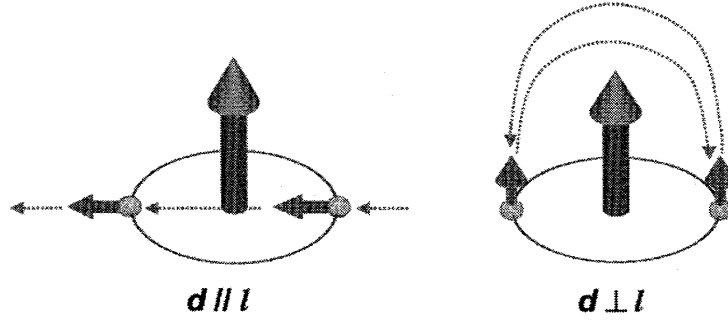


図 30: クーパー対のイメージ図。点線は双極子磁場を表す。 d vector はスピン（小さな矢印で示した）と垂直の方向 [17]。

vector の方向は外部磁場により制御されることになる。彼らは Leggett により見積もられた双極子相互作用の大きさである 50 Oe 以上の磁場を面と垂直方向（軌道角運動量と平行）に加えたときに d vector が磁場と垂直方向に回転したことを示唆する結果を報告している。

Sr_2RuO_4 では準 2 次元的な電子構造を反映して、軌道角運動量は c 軸方向に固定されているため、平行な薄板中に束縛された超流動 ^3He とよく似た状況であると考えられるため、磁場を c 軸方向に加えたときには、同様の d vector の回転が期待できる。長谷川は、Leggett の計算を拡張して、 Sr_2RuO_4 において結晶構造の効果も取り入れてスピン三重項超伝導状態の双極子相互作用の大きさを見積もった [53]。

以下、長谷川が行った Sr_2RuO_4 のクーパー対の双極子相互作用の大きさを求めた計算を紹介する。結晶格子の効果を考慮すると、 Sr_2RuO_4 のカイラル超伝導状態における双極子相互作用のハミルトニアンは、[53]

$$H_D^{\text{ABM}} = -\frac{1}{\pi} g_D(T) \frac{v_0}{2a^3} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right).$$

と表される。 θ は l vector ($\parallel c$ 軸) と d vector の成す角、 $v_0 = \frac{1}{2}a^2c$ において a と c は単位格子のパラメータ ($a = 3.87 \text{ \AA}$ and $c = 12.74 \text{ \AA}$). H_D^{ABM} は $\theta = 0$ のとき（スピンの RuO_2 面に存在するとき）安定になる。これは図 29(a) のカイラル (ABM) 状態に対応する。 $(\Delta F_D^{\text{ABM}}(T))$ の、 $\theta = 90^\circ (d \perp l)$ と $\theta = 0^\circ (d \parallel l)$ のエネルギー差は、

$$\Delta F_D^{\text{ABM}}(T) = g_D(T) \frac{3v_0}{4a^3\pi}.$$

となる。 T_c 付近では、 $g_D(T)$ は以下のように展開される。

$$g_D(T) = \frac{1}{8} [9.3\pi(\gamma_e \hbar)^2 (k_B T_c)^2] N(0)^2 \times \left(\ln \frac{1.14\epsilon_c}{k_B T_c} \right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right).$$

ここで、 $\gamma_e/2\pi = 2.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{G}^{-1}$ （電子の磁気回転比）、 $T_c = 1.5 \text{ K}$, $N(0) = 1.1 \times 10^{35} \text{ erg}^{-1}\text{cm}^{-3}$ （電子比熱係数から得られた状態密度）、またカットオフエネルギーとして $\frac{1.14\epsilon_c}{k_B T_c} \sim 20$ [51] を用いた。この結果、双極子相互作用は $\Delta F_D^{\text{ABM}}(T) \approx 1.95 \times (1 - \frac{T}{T_c}) \text{ erg cm}^{-3}$ と見積もることができる。

\mathbf{d} vector を回転させる磁場の大きさを導くには、この双極子相互作用のエネルギーをゼーマンエネルギーと比較すればよい。印加磁場方向に依存した自由エネルギーの θ 依存性は、

$$F_Z(H, T) = -\frac{1}{2}\chi_n H^2 + \frac{1}{2}\chi_n \left\{ [1 - Y(T)] / [1 + \frac{1}{4}Z_0 Y(T)] \right\} (H \cos \theta)^2,$$

と表される。ここで、 χ_n は常伝導状態のスピン磁化率であり、 $Y(T)$ は芳田関数 Z_0 は電子相関の強さを表すパラメータで Sr_2RuO_4 のウィルソン比からおおよそ-2と見積もられる [16]。 T_c 付近の温度では、 $\theta = 0^\circ (\mathbf{d} \parallel \mathbf{H})$ と $\theta = 90^\circ (\mathbf{d} \perp \mathbf{H})$ のエネルギー差 $\Delta F_Z(H, T)$ は近似的に

$$\Delta F_Z(H, T) \approx 2.5(1 - T/T_c)\chi_n H^2,$$

と表される [5]。 $\chi_n \approx 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ emu cm}^{-3}$ を代入し、 $\Delta F_D^{\text{ABM}}(T)$ と $\Delta F_Z(H, T)$ を比較することにより、 \mathbf{d} vector を回転させる磁場は $H_c \sim 2.2 \times 10^2 \text{ Oe}$ となった [53]。この計算では、簡単化のため、 ^3He と同様に、single band を仮定しているため、 \mathbf{d} vector を回転させる磁場を過剰に、見積もっている可能性がある。また Sr_2RuO_4 は multi band 構造で、passive band はエネルギーギャップが小さく、ラインノードが存在する可能性が高いため、 \mathbf{d} vector の回転磁場はより小さく成り得ると考えられる。

スピン三重項カイラル超伝導状態の 2 体電子間のスピン・軌道相互作用

クーパー対が軌道角運動量を持つとき、その相対回転運動に起因した相互作用がスピンの影響を与える可能性がある。この効果は、超流動 ^3He の A 相で議論されている「対による角運動量 ($\hbar \mathbf{l}$)」に関係する効果であるが、電荷を持たない ^3He では考慮されなかった電子系による三重項対に特有の現象である。これは荷電粒子が軌道角運動量を持つことから生じる磁気モーメントの作る磁場と、スピンモーメントの間の相互作用であり、 \mathbf{d} vector を c 軸と垂直に向けようとするものである。Miyake はこの効果を Sr_2RuO_4 を念頭に詳細に議論を行っているので以下紹介する [51]。

準粒子の対状態に関するスピン・軌道相互作用は

$$\mathbf{H}_{\text{so}} = -\frac{\mu_B^2}{\hbar} \frac{m_{\text{band}}}{m^*} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \boldsymbol{\sigma}_i [\mathbf{r}_{ij} \times [(2\bar{g} - 1)\mathbf{p}_i - 2\bar{g}\mathbf{p}_j]].$$

と与えられる。ここで m_{band} はバンド計算による電子の質量、 m^* は準粒子の有効質量、 \bar{g} は有効ボーア磁子を μ_B で割った量である。この物理量を ^3He の A 相と同じ、角運動量 $\hbar \mathbf{l}$ を持つカイラル・スピン三重項状態を仮定し Leggett の行った磁気双極子相互作用と同様な計算を行なった。その結果、このスピン・軌道相互作用の自由エネルギー F_{so} は

$$F_{\text{so}} = -g_{\text{so}}(T)(i\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*) \cdot \mathbf{l}$$

と表されることを示した。ここで係数 g_{so} は前述の磁気双極子相互作用の見積もりで用いた $g_D(T)$ を用いて、

$$g_{\text{so}}(T) = g_D(T) \frac{m_{\text{band}}}{m^*} \times 4 \frac{4\bar{g} - 1}{\bar{g}^2}$$

と表される。ここで係数4は3次元の球状のフェルミ面を仮定した場合の計算結果で、2次元の円筒のフェルミ面の場合は8となる。上述の磁気双極子相互作用のときと同様な計算を行えば、この異方性磁場は約 $H_a^{SO} \sim 6.4 \times 10^2$ (Oe) と見積もられ、このスピン・軌道相互作用は \mathbf{d} -vector を RuO_2 面内に向けるように働き、 \mathbf{d} -vector を c 軸に向けようとする磁気双極子相互作用による H_a^D に比べ3倍程度大きい。

今までの理論考察の結果を表3にまとめた。それぞれの相互作用が、 \mathbf{d} vector を軌道角運動量 (\mathbf{l}) の方向に対して安定となる方向と、相互作用の大きさを磁場に換算したものを表3に示した。ここで、 Sr_2RuO_4 の2次元性を考慮して、軌道角運動量は常に c 軸に平行であると仮定している。表を

相互作用	安定な状態	安定化エネルギー
Ru サイトのスピン・軌道相互作用	$\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$	$\sim 1 \text{ kOe}$ (Ref. [52])
O サイトのスピン・軌道相互作用	$\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$	$U_{pp} > 3t_{dp}$ (Ref. [54])
クーパー対の磁気双極子相互作用	$\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$	$\sim 220 \text{ Oe}$ (Ref. [53])
クーパー対のスピン・軌道相互作用	$\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$	$\sim 640 \text{ Oe}$ (Ref. [51])
ゼーマンエネルギー ($H \parallel c$)	$\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$	
($H \parallel ab$)	$\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$	

表 3: Sr_2RuO_4 のクーパー対のスピン磁気モーメントに影響を与える相互作用

見て気づくことは、今回考慮した相互作用により生じる異方性磁場の大きさは同程度であり、特にカイラルスピン三重項状態ではクーパー対の相対運動に関係した磁気双極子相互作用とスピン・軌道相互作用は異方性が異なり競合状態にあることがわかる。また atomic なスピン・軌道相互作用も前述のように Ru サイトと O サイトで \mathbf{d} vector の異方性は競合しており、予想されたものより異方性は極めて小さいのではないかと考えられる。これらの議論を踏まえると、 $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{z}(k_x + ik_y)$ で表される状態は、磁場中ではもはや最も安定な状態であるとはいえず、他の $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{x}k_y \pm \hat{y}k_x$ で表される状態が実現する可能性も考えられる。

最近、三宅は、 ^{17}O -NQR [49] の T_c 直下で見られるスピン・格子緩和時間 (T_1) の異常を、 c 方向のスピン成分による internal Josephson 効果で理解でき、 ^{17}O -NQR の $1/T_1$ の異常は RuO_2 面に \mathbf{d} vector が存在している証拠と考えられることを指摘した。この内容について紹介する。

Internal Josephson 効果による ^{17}O -NQR の T_c 直下の $1/T_1$ の異常

ここでいう Internal Josephson 効果とは、超流動 ^3He で観測された up と down スピンバンド間で起こるクーパー対のトンネル現象であり [5]、Miyake はこの効果により超伝導状態で c 軸方向にだけ緩和が生まれたのではないかと考えた [51]。 c 軸方向にゆらぎが生まれるためには c 軸方向にスピン成分を持ち、上述のクーパー対によるスピン・軌道相互作用により up と down スピンバンドに占有数の差が生まれ、その間に生まれるトンネル効果に基づくスピンドイナミクスを考察した。図 31 に示すような \mathbf{d} vector の配置で x 軸周りの振動を考えることになる。このとき θ と up

と down スピンバンドに占有数の差 ($\Delta N \equiv N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$) が満たすべき関係式として

$$\frac{d}{dt}(\Delta N) = -\frac{g_{so}\eta}{\hbar} \sin \theta, \quad \frac{d}{dt}(2\theta) = \frac{2\mu_B^2}{\hbar\chi_z} \Delta N$$

が得られ、ここで η は超伝導凝縮エネルギーに対する、スピン・軌道相互作用の大きさで、考えている状況は $\eta \ll 1$ である。 ^3He 超伝導で議論されたスピンドYNAMIKSの表式にそって internal-Josephson 効果の寄与による緩和率 $(1/T_1 T)_{S(J)}$ の計算を進めていき、常伝導状態の $(1/T_1 T)_N$ に対して

$$\frac{(1/T_1 T)_{S(J)}}{(1/T_1 T)_N} = \frac{6.5 \times 10}{(q_c/k_F)a^2 n_{2d}} br^2 (1 + F_0^a) \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \frac{\gamma_0}{1 + (\gamma_0 \omega \tau)^2}$$

となることを示した。ここで $q_c \sim 1/2\sqrt{2}a$ で lattice による cut-off 波数、 n_{2d} は 2 次元フェルミ面における状態数、 $(1 + F_0^a) \simeq 1/2$ は スピン帯磁率に対するフェルミ液体係数、 γ_0 は芳田関数 $Y(T)$ を用いて $\gamma_0 \simeq 2.0[1 - Y(T)]^{-1}Y(T)$ 、 ω は NQR 周波数、 τ は準粒子の lifetime で

$$\tau = b \frac{\hbar T_F}{k_B T^2} = 7.6 \times 10^{-12} b \frac{T_F}{T^2}$$

と表される。ここで b, r がミクロな計算から見積ることの難しいパラメーターであり、

$$C \equiv \frac{6.5 \times 10}{(q_c/k_F)a^2 n_{2d}} br^2, \quad D \equiv 0.39 \frac{b}{T_c}$$

とおき、 C と D をパラメーターにして実験結果をフィットした結果が図 32 である。計算は実験結果をよく再現しているようであり、Miyake は実験で観測された $1/T_1 T$ の異常は internal-Josephson 効果により説明されることと、 d vector は RuO_2 面内に存在する可能性を指摘した。

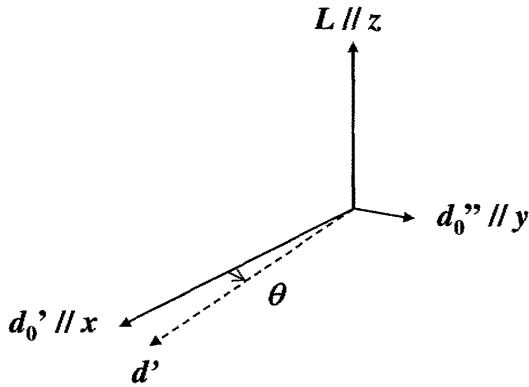


図 31: RuO_2 面内の酸素サイトの ^{17}O -NQR スペクトル。[51]

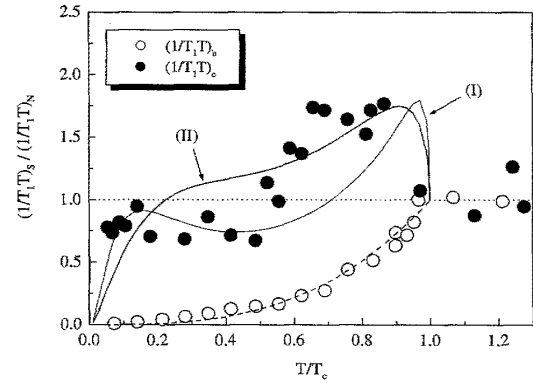


図 32: RuO_2 面の Ru と O サイトの NQR 測定による $1/T_1$ 。挿入図は O サイトと Ru サイトの $1/T_1$ の比。[51]

6 Summary

本解説は、層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 の発見直後から行われてきた実験の中で、主に我々の行ってきた NMR、NQR 実験をレビューし、それらの実験から明らかになった常伝導、超伝導状態の性質についてまとめた。

1. 中性子散乱実験 (INS) や NMR の $1/T_1$ の実験結果は、 Sr_2RuO_4 には性質の異なる 2 種類の磁気励起が存在する。一つは 1 次元的な電子軌道の混成からなる α 、 β フェルミ面に起因する Incommensurate な相関を持つ反強磁性ゆらぎと、2 次元的な γ フェルミ面に起因した $q \sim 0$ の q に広がった磁気励起である。後者は 2 次元強磁性状態と関係していると考えられる。
2. 超伝導状態の Ru サイトの $1/T_1$ の振舞いは、通常金属超伝導体の s 波状態とは異なり、ラインノード的な異方的な超伝導ギャップを持つ非従来型超伝導体であることを示す。この結果は不純物効果からも示唆される。
3. 磁場を c 軸に垂直に印加し、 RuO_2 面内の Ru、O サイトでナイトシフトの測定を行った。図 28 に示した様々な条件で測定したが、超伝導状態でナイトシフトの変化は見られなかった。この結果は超伝導状態でスピン帯磁率が変化しないことを示しており、 Sr_2RuO_4 の超伝導状態がスピン三重項状態であることを示す結果である。
4. 磁場を c 軸に平行に印加した時のナイトシフトの測定は ^{101}Ru 核の NQR 信号を利用して低磁場中で行った。200 Oe 程度の低磁場までナイトシフトの測定を行ったが、変化は実験誤差内で観測されなかった。また同様の測定を、磁場を c 軸に垂直に印加し 550 Oe までの低磁場まで測定を行ったが、この場合も超伝導状態でナイトシフトに変化が見られなかった。これらの結果は、このような弱磁場中でもクーパー対のスピンは常に磁場と平行である ($\mathbf{d} \perp \mathbf{H}$) と理解され、 Sr_2RuO_4 のスピン三重項クーパー対の \mathbf{d} vector の異方性エネルギーの大きさは数百 Oe の磁場よりも小さく、外部磁場により容易に向きを変えうると考えられる。
5. スピン三重項超伝導クーパー対と超流動 ^3He のクーパー対と比べて大きく異なる点は、三重項超伝導体では結晶構造の影響を受けること、クーパー対が電荷を持っていることである。 Sr_2RuO_4 においてクーパー対のスピン空間の対称性を破る効果の起源として、Ru の 4d 軌道や O の 2p 軌道に起因する atomic なスピン・軌道相互作用と、クーパー対を構成する 2 電子間の双極子相互作用やスピン軌道相互作用が理論から指摘されている。しかし表 3 に示すように各効果は競合関係にあることがわかる。上述のクーパー対の小さな異方性エネルギーとも関係しているのではないかと考えられる。
6. ゼロ磁場で測定された面内の Ru と O サイトの $1/T_1$ の振舞いの比較から、超伝導状態になって c 軸方向に異常な dynamics が発生したと考えられる。Miyake はこの dynamics はクーパー対の c 軸方向のスピン成分による緩和で、 \mathbf{d} vector は面内に存在することを指摘した。

以上、NMR/NQR の実験から考えられる Sr_2RuO_4 の性質についてまとめてみた。上述のナイトシフトの実験結果をはじめ、現在までに報告されている多くの実験結果は Sr_2RuO_4 がスピン三重項超伝導体であることを示唆する結果である。これに対しスピン三重項超伝導では説明が難しい実験結果も存在する。例えば外部磁場を c 軸に垂直に印加したときに見られる H_{c2} の振舞いである。図 28 に示したように、 c 軸に垂直 ($H \parallel ab$) の H_{c2} は $H \parallel c$ に比べ高磁場で抑制されているようであり、Machida と Ichioka はスピン一重項対のときに見られるパウリ常磁性効果により説明可能

であることを示した [59]。通常スピン三重項超伝導体ではパウリ常磁性効果は効かないはずであるので、この高磁場での超伝導抑制の機構を検討することは今後の重要な課題である。

謝辞

本解説の内容は、棕田秀和氏 (1999 年度取得大阪大学) と村川寛氏 (2006 年度取得京都大学) の学位論文をもとに書かれたものである。本 NMR 実験は、大阪大学の北岡良雄、棕田秀和氏、京都大学の村川寛、北川健太郎 (現東大物性研)、井原慶彦氏との共同実験であり、測定に用いた良質な単結晶試料は京都大学の前野悦輝、毛志強 (現 Tulane 大)、深澤英人 (現千葉大) 氏に提供いただいた。各氏に厚く感謝申し上げる。理論、実験内容について、京都大学の山田耕作、大見哲巨、藤本聡、池田浩章、出口和彦、橘高俊一郎、佐々木豊、松原明氏、大阪大学の三宅和正、河野浩氏、新潟大学の柳瀬陽一氏、東京大学の宇田川将文、小形正男氏、岡山大学の町田一成、市岡 優典氏、大阪市大石川修六氏に有益な議論頂きました。この場を借りて厚く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature (London)* **372**, 532 (1994).
- [2] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3786.
- [3] T. M. Rice and M. Sigrist: *J. Phys. Condens Matter* **7** (1995) 643.
- [4] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 657.
- [5] A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 331.
- [6] 三宅和正：固体物理 (アグネ出版)、31 巻、745 (1996)；M. Sigrist and K. Ueda： *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991) 239.
- [7] P. W. Anderson and P. Morel, *Phys. Rev.* **123**, 1911 (1961) .
- [8] R. Balian and N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **131**, 1553 (1963).
- [9] K. Yosida, *Phs. Rev.* **110** : 769 (1958).
- [10] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 325 (1959).
- [11] S. Shimitt-Rink, K. Miyake and C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2575 (1986).
- [12] K. Ishida *et al*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2803 (1993).

- [13] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 272.
- [14] L.C. Hebel and C.P. Slichter, Phys Rev. **113**, 1504 (1959).
- [15] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, S. Nishizaki, Y. Maeno, and T. Fujita, Phys. Rev. B **57** (1998) 5505.
- [16] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1405.
- [17] H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, Z. Q. Mao and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. **72** 024716 (2007)
- [18] K. Kitagawa, K. Ishida, R. S. Perry, H. Murakawa, K. Yoshimura, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **75** (2007) 024421.
- [19] T. Oguchi, Phys. Rev. B **51** 1385 (1995).
- [20] J. M. Longo, P. M. Raccah, and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39** (1968) 1327.
- [21] G. Cao, L. Balicas, W. H. Song, Y. P. Sun, Y. Xin, V. A. Bondarenko, J. W. Brill, S. Parkin, and X. N. Lin, Phys. Rev. B **68** (2003) 174409.
- [22] S. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **62** (2000) R6089.
- [23] R. S. Perry, L. M. Galvin, S. A. Grigera, L. Capogna, A. J. Schofield, A. P. Mackenzie, M. Chiao, S. R. Julian, S. I. Ikeda, S. Nakatsuji, Y. Maeno, and C. Pfleiderer, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2661.
- [24] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, W. Reichardt, Y. Maeno, and Y. Mori, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3320.
- [25] I. I. Mazin, and D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4324.
- [26] M. Braden, O. Friedt, Y. Sidis, P. Bourges, M. Minakata, and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 197002.
- [27] M. Minakata and Y. Maeno, Phys. Rev. B **63** (2001) 180504 (R).
- [28] F. Servant, B. Fåk, S. Raymond, J. P. Brison, P. Lejay, and J. Flouquet, Phys. Rev. B **65** (2002) 184511.

- [29] M. Braden, Y. Sidis, P. Bourges, P. Pfeuty, J. Kulda, Z. Mao, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **66** (2002) 064522.
- [30] S. Nakatsuji and Y. Maeno, Phys. Rev. B **62** (2000) 6458.
- [31] K. Ishida, Y. Minami, Y. Kitaoka, S. Nakatsuji, N. Kikugawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **67** (2003) 214412.
- [32] O. Friedt, P. Steffens, M. Braden, Y. Sidis, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 147404.
- [33] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, and F. C. Chou: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3006.
- [34] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Minami, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao H. Fukazawa, and Y. Maeno, Phys. Phys. B 64 (2001) 100501.
- [35] S. NishiZaki, Y. Maeno and Z. Q. Mao: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 572.
- [36] A.P. Mackenzie, R. K.W.Haselwimmer, A.W.Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. NishiZaki, and Y. Maeno: Phys. Rev Lett. **80** (1998) 161.
- [37] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. Ikeda, S. NishiZaki, Y. Maeno, K. Yoshida and T. Fujita: Phys. Rev. B **56** (1997) R505.
- [38] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5387.
- [39] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, M. Sigrist, Nature **396** (1998) 558.
- [40] Sr_2RuO_4 における同様な μSR の実験は、髭本 (現原研) らにより KEK(日本) のミュオン施設で、E. M. Forgan(University of Birmingham) らにより PSI(スイス) の施設で行われ、両測定とも G.M.Luke らが報告した結果を再現した。G. M. Luke らは TRIUMF(カナダ) の施設で実験を行っており、測定試料や施設によらず超伝導状態での微弱な自発磁化は観測された。
- [41] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 167002.
- [42] T. Akima, S. NishiZaki and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 694 (1999).
- [43] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, Nature. **396** (1998) 658.
- [44] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, J. Low, Temp. Phys. **117** (1999) 1587.

- [45] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. B. **63** (2001) 060507.
- [46] H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, Z. Q. Mao and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 167004.
- [47] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: J. Phys, Soc. Jpn. **67** (1998) 3945.
- [48] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, A. Asayama, R. Kanno, M. Takano, Phys. Rev. B **60** (1999) 12279.
- [49] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Miyake, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno: Phys. Rev. B. **65**, 132507 (2002).
- [50] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5412.
- [51] K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 024714.
- [52] Y. Yanase and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2002) 673.
- [53] Y. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2456.
- [54] Y. Yoshioka and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 074701.
- [55] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3678.
- [56] A. I. Ahonen, M. Krusius, and M. A. Paalanen: J. Low, Temp. Phys. **25**, 421 (1976).
- [57] J. F. Annett, G. Litak, B. L. Gyorffy, and K. I. Wysokinski: Phys. Rev. B. **73**, 134501 (2006).
- [58] J. F. Annett, B. L. Gyorffy, G. Litak, and K. I. Wysokinski: Phys. Rev. B. **78**, 054511 (2008).
- [59] K. Machida and M. Ichioka, Phys. Rev. B **75** (2008) 184515